Д. Н. ЗУБАРЕВ

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ズバーレフ

非平衡統計熱力学 下

久保亮五 監訳

鈴木増雄
山崎義武 訳

丸善株式会社

Д. Н. ЗУБАРЕВ

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1971

目　　次

上 巻 目 次

IV 非平衡統計演算子

III章では，外部の力学的摂動に対する系の応答として表わされる非平衡過程を研究した．しかし，熱的摂動によって生ずる不可逆過程，すなわち，系内部の非一様性によって引き起こされる不可逆過程も存在する．たとえば，拡散，熱伝導，粘性，などをあげることができる．それを力学的摂動によって表わそうとする試みが何度かなされてきたが，このようなアプローチの仕方は，非平衡熱力学の方程式があらかじめわかっているものと仮定し，力学的摂動との類似性を利用する点で適切な方法ではない．さらに，摂動を力学的なものと熱的なものに分けることが許されるのは，一般には1次近似の場合だけである．もっと高次の近似では，力学的摂動が質量，エネルギー，および運動量の分布に非一様性をつくり出し，その結果，熱的摂動が現われる．

熱的摂動をも含むような非平衡過程の統計熱力学をつくるには，厳密にいうと，系の依存する巨視的条件を表わす統計集団をつくることが必要である．初期状態の細かいことは重要でなくなり，系の状態を記述するのに必要なパラメタの数が減らせるような，あまり短くない時間間隔に対する系のふるまいを問題にするならば，それは可能である．系の記述にさいして変数逓減を行なうというこの考え方は，Bogolyubov によるもので，彼はこの考えをリウヴィル方程式に基づいて運動論的方程式をたてるのに利用した[1]．

この章では，I，II章で述べたギブス集団の通常の方法を一般化し，非平衡系に対する統計集団の方法[2-5,170,184-190]を使って，不可逆過程の統計理論を組み立てよう．Gibbs のアイデアを非平衡統計力学に適用するのが可能であることは，Callen と Welton[6] によって，揺動-散逸定理に関連して最初に指摘された．

力学的摂動によって引き起こされる不可逆過程を研究するさいは，すべての研究者は同じ方法を用いている．すなわち，ある初期時刻（ふつう $t=-\infty$ のとき）で統計平衡にあったとして，摂動を動的に加える方法である．しかし，熱的摂動を研究するための方法はいろいろ提案されている．Zwanzig[7] にしたがえばそれらは次のようなグループに分けら

れる.

1. 線形応答理論からの間接法. この方法は, 同一の輸送過程が, 外部場によっても系の非一様性によっても引き起こされるので, 熱的摂動の効果を, 力学的摂動によって表わすことに基礎をおいている (Montroll[8], Luttinger[9], Kadanoff と Martin[10], Jackson と Mazur[11], Felderhof と Oppenheim[12]). ふつう, まず非平衡状態をつくり出すような仮想の外部摂動に対する感受率を計算し, これから揺動-散逸定理を用い, 摂動の波数と周波数をゼロにするという極限操作によって運動論的係数を求める. この方法では, 巨視的方程式 (たとえばナヴィエ-ストークスの方程式) が成立するものと仮定されている.

2. 確率過程の理論とフォッカー-プランクの方程式を利用する方法. ブラウン運動の理論に端を発したこれらの方法は, マルコフ過程をもとにして, 主に Kirkwood[13] と Green[14] によって発展した. Kirkwood と Green は, まさしくこの方法によって, 不可逆過程の一般理論での最初の重要な結果, すなわち, 運動論的係数と時間相関関数との関係を求めることに成功した. 確率過程の方法は, 多くの研究者によってさらに発展された[15-21]. 最近, 森と久保はランジュヴァン方程式で遅延効果を入れて, この方法を改良した[22-24]. 非マルコフ過程の効果は Zwanzig[21] によって研究された.

このグループに Helfand の研究を入れることができる[25]: そこでは, 時間 t の間のブラウン粒子の2乗平均変位に対する $\langle R^2\rangle=6Dt$ (D は拡散係数) のアインシュタインの関係式を他の一般の輸送過程に一般化し, 相関関数によって運動論的係数を表わすために利用した.

3. ゆらぎの減衰, あるいは復帰の性質に関するある仮説に基づく方法. これらの方法は Onsager の古典的な仕事から出発している[26]. 彼は, ゆらぎの減衰はそれに対応する巨視的な変数の変化と同じ法則にしたがうという仮説を提案し*, さらにまた, 微視的な運動方程式の可逆性を考慮して, 運動論的係数の間の相反関係を確立した (17・3項参照). 不可逆過程の熱的摂動理論をつくるのに久保, 横田, 中嶋[28]はこの仮説を使い, その後 Felderhof, Oppenheim[12] もこの考え方によって, 運動論的係数の空間的時間的分散を考察した.

4. リウヴィル方程式に対する初期条件として, 局所平衡分布を利用する方法. この方法では, わずかに非平衡状態にある場合は, 形の上では平衡なギブス分布に近いが, 空間の点に依存するパラメタをもった分布 (局所平衡分布—20節で詳しく調べる) がそれぞ

---

* オンサガーのゆらぎの減衰の仮説とその適用限界については, Ⅳ章の de Groot, Mazur の単行本[27] とその引用文献を参照のこと.

れの微小空間で成立していると仮定し，この分布への補正を求める．この方面の研究は，主に森[29-31]によって発展された．Green[32]は，初期条件として局所的マクスウェル分布を使い，リウヴィル方程式を解くためにチャップマンとエンスコクの方法を用いて運動論的係数の表式を得た．運動論的係数のための相関式と，チャップマン-エンスコクの方法との関係は，Ernst[33]によって解析された．Klinger[34]は，半導体における輸送過程の理論に森の方法を用い，Provotrov[35]はその方法をスピン系に適用した．Peletminski と Yatsenko[36]は森の方法をさらに発展させて，もっと小さな時間的スケールの場合にまで適用範囲を広げたので，その方法は，平衡状態からはるかにずれている状態に対する運動論的方程式を立てるためにも使えるようになった（文献 248 も参照）．局所平衡分布はツヴァンツィッヒの方法と組み合わされて，Robertson[219]（文献 249 も参照）によっても利用された．

5. 非平衡系に対するギブスの統計集団の方法．これらは次のような二つの異なったグループに分けられる．すなわち文献 2-5 の研究者によって提案された非平衡統計演算子の方法（この方法は局所的な運動積分を組み立てることに基づく），および，マクレナン[37-40]の方法（熱源の影響を非保存力によって考慮することに基づく）である．文献 2-5 の方法と文献 37-40 の方法は，互いに独立に発展し，本質的に同じ結果に到達したが，文献 2-5 の方法の方がより一般的であり，明らかに応用しやすい．非平衡統計演算子の方法は，文献 2-5, 184-190 に基づいてこの章で説明される．また付録 II, III で，この方法とマクレナンの方法との関係にふれる．

文献 2-5 の方法は不可逆過程のいろいろな問題に，多くの研究者[41-57]によって適用されている．この方法は，たとえば内部自由度をも考慮して流体力学の方程式を導く場合（Zubarev[4], Pokrovskii[41]）[228]，また相対論的流体力学の方程式[5]あるいは Grad の方程式をつくる場合（Khazanovich, Savchenko[42]）などに特に簡単に利用できる．Buishvili と Zubarev[43]，Buishvili[44]，Khutsishvili[45]は，この方法を核スピン拡散の理論に適用し，Buishvili, Bendiashvili, Giorgadze, Zviadadze, Khutsishvili[46-50]は，それを核磁気共鳴理論と固体の核の動的分極の理論に適用した．また Khazanovich は液体の核磁気緩和に[183]，Buishvili, Zviadadze[51]，Grachev[52]は，不純物中心のスピン-格子緩和理論に，Kalashnikov は伝導電子のスピン-格子緩和理論[53]と半導体中の熱い電子の理論[54]に適用した．後者の理論では，この方法が線形散逸過程に対してだけでなく，電場に関して非線形性が強い場合にも非常に有効であることがわかった．すなわち，Pokrovskii[55]によって示されたように，この方法は熱力学的な力に関して強く非線形である状態に対しても，互いに弱く相互作用している部分系間のエネルギーの交換速度に対して正しい結果を与え

る．Pokrovskii はまた，系の状態を表わすパラメタを適当に選べば，Peletminskii と Yatsenko[36] によって導出されたもっと一般的な運動論的方程式を得るためにこの方法を適用できることを示した[56]．また，同じ方法を使って，さらに通常の運動論的方程式をたてられるだけでなく，フォッカー-プランク型の方程式をたてられることは，Bashkirov と Zubarev によって示された[57,190]．（その方法については，文献 191-215，228-234 を参照のこと）．

上述の熱的摂動の研究方法についての分類は，それほど厳密なものではない．というのは，多くの研究では，線形応答理論の間接的方法はオンサガーの仮説[12] と組み合わせて用いられたり，初期条件として局所平衡分布と併用されたりしているからである[10]．

熱的摂動の研究に役立つさまざまな方法は，Chester[58]，Zwanzig[7]，Ernst ら[216] の概説，およびたくさんの文献が紹介されている Rice と Gray の単行本[59] を参照されたい．上述の方法はすべて，運動論的係数について同じ結果を与えるが，適用範囲はそれぞれ異なる．相関関数による運動論的係数の表式の正当性に疑問を唱える研究者もいた[60,61] が，この疑問には根拠がないことがわかって[62]，この異議は提案者自身によって取り下げられた[63,64]．非平衡演算子をつくるいろいろな方法の間の等価性の証明については，Zubarev と Kalashnikov の論文[229] を参照して欲しい．

これまでにあげた諸研究のうち，文献 2-5，37，38 を除いては，その大部分は平衡分布関数に対する非平衡の補正の計算に終始している．以下に取りあげる基本的な問題は，一般原理から出発して，いかに非平衡過程の完全な統計演算子（あるいは，古典的な場合には分布関数）をつくるか，すなわち，いかにしてギブスの統計集団の考えを非平衡の場合に一般化するかである．文献 2 の論文では，非平衡統計演算子を，それにかかわる運動積分の範疇を一般化して，定常過程に対してつくりあげた．その意味については，21 節で明らかにする．非定常過程の非平衡統計演算子は，MacLennan[37,38] によって熱源の影響を非保存力によって取り扱うという別の方法で得られた．局所的運動積分の方法[5] は，マクレナンの方法[37,38] とまったく同じ分布を与える．

局所的運動積分をつくるためには，力学的物理量の保存則を演算子形で（あるいは力学変数に対する関係式として）定式化し，対応する力学的物理量の密度と流れに対する表式を求めなければならない．この問題については，19 節で，さまざまな系について考える．

19. 保　存　則

保存則は，理論物理のすべての分野で基本的な役割を果たしている．不可逆過程の現象論的熱力学は，物理量，たとえば粒子数，エネルギー，運動量などの平均値に対する保存則に基づいている[27]．これから述べる非平衡過程の統計熱力学も保存則から出発するが，この場合それは力学量の平均値に対する保存則でなく，力学量それ自身に対する保存則である．このように，保存則を，巨視的な観点から，というよりはむしろ微視的観点から考察する．

この節では，直接相互作用する同一粒子系と，内部自由度をもつ粒子の混合系の保存則を調べる．これらの例から，ごく一般的な形のエネルギー，運動量，粒子数の局所的保存則が得られ，それらが非平衡過程の統計熱力学をつくる基礎となる．

19・1　古典力学の場合の局所的保存則

古典力学の場合について，局所的な形のエネルギー，運動量，粒子数の保存則を考える．量子的な場合については後で考える．

相互作用する同種粒子から成る系が，ハミルトニアン（1・2）によって表わされるとする：

$$H=\sum_i\left[\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)\right], \tag{19・1}$$

ただし，$\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)$ は粒子間相互作用のポテンシャル・エネルギー，m は粒子の質量である．粒子の運動を表わすハミルトン方程式（1・1）は，

$$\dot{\boldsymbol{x}}_i=\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}=\frac{\boldsymbol{p}_i}{m},\qquad \dot{\boldsymbol{p}}_i=-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{x}_i}=\sum_{j\neq i}\boldsymbol{F}_{ij} \tag{19・2}$$

と書ける．ここに，

$$\boldsymbol{F}_{ij}=-\boldsymbol{F}_{ji}=-\frac{\partial\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)}{\partial \boldsymbol{x}_i} \tag{19・2 a}$$

は，粒子 i-j 間の相互作用力である．

一つの力学変数としての粒子数密度の役割を果たすのは，次の関数である：

$$n(\boldsymbol{x})=\sum_i\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}), \tag{19・3}$$

ただし，和はすべての粒子についてとる．上のように書けるのは，（19・3）を全空間で積分すると全粒子数になり，微小体積について積分するとその平均値はその微小体積の平均

粒子数に等しいからである．(19・3) の粒子座標 $\boldsymbol{x}_i$ は，運動方程式 (19・2) にしたがって時間的に変化する．したがって，$n(\boldsymbol{x})$ の時間微分は，

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{x})}{\partial t}=\sum_i \dot{\delta}(\boldsymbol{x}_i(t)-\boldsymbol{x})=\sum_i \dot{\boldsymbol{x}}_i\cdot\nabla_i\,\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}),$$

すなわち

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) \tag{19・4}$$

となる．ただし，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})=\sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}) \tag{19・5}$$

は，粒子数の流れの密度である．式 (19・4) は，局所形の粒子数保存則である．

どんな場の理論でもそうであるが，力学的物理量の密度とそれらの流れの密度は，一義的には定義できない．すなわち，密度は任意ベクトルの発散 (divergence) を除いて定義され，流れは任意のベクトル場の回転 (rotation) を除いて定義される．事実，体積に関して積分するとき，発散は表面積分だけに寄与する．また，回転の発散はゼロになる．このような不定性は，密度のような量はそもそも観測可能な量でないことと関係している．巨視的には小さいが，粒子が多数含まれているような体積についての積分だけがこれらの量に対しては観測可能である．この場合，表面からの寄与は無視できる．

次に，局所形の運動量保存則を求めよう．運動量密度としては，次の量を導入するのが自然である：

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=m\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})=\sum_i \boldsymbol{p}_i\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}). \tag{19・6}$$

(19・6) を体積全体で積分すると，全運動量 $\boldsymbol{P}$ になる：

$$\int\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\sum_i \boldsymbol{p}_i=\boldsymbol{P}. \tag{19・6 a}$$

(19・6) の平均値は，運動量の流れの密度を与える．

(19・6) を時間で微分すると，

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\nabla\cdot\sum_i \frac{1}{m}\boldsymbol{p}_i\boldsymbol{p}_i\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})+\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}\boldsymbol{F}_{ij}[\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})-\delta(\boldsymbol{x}_j-\boldsymbol{x})] \tag{19・7}$$

となる．ただし，$\boldsymbol{p}_i\boldsymbol{p}_i$ はテンソルで，(19・7) の第2項は (19・2 a) を用いて対称化してある．

(19・7) の右辺の第2項は発散の形で表わされていないので，まだ局所的な保存則の形にはなっていない．式 (19・7) をその形にするためには，力学変数それ自身でなく，相

互作用の有効距離の程度ではあまり変化しない関数を掛けたそれらの積分を問題とすることになる.

(19・7) の右辺の第2項

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x})=\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}\boldsymbol{F}_{ij}[\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})-\delta(\boldsymbol{x}_j-\boldsymbol{x})] \tag{19・8}$$

を調べ, どのようにしてこれをテンソル発散の形で表わすかを示す.

粒子間の力の有効距離の程度では, ほとんど変化しない空間座標の任意のベクトル関数 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$を $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x})$ に掛け, 全空間にわたって (19・8) を積分したものを考えてみよう:

$$\int\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}\boldsymbol{F}_{ij}\cdot[\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_i)-\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_j)]. \tag{19・9}$$

力 $\boldsymbol{F}_{ij}$ は, 力の有効距離の範囲内でのみ0でなく, 関数 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ は前の仮定によってこの距離であまり変化しないから, 差 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_i)-\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_j)$ は $\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j=\boldsymbol{x}_{ij}$ に関してテーラー級数に展開し, 初項だけを残すと,

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_i)-\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_j)\simeq\sum_{\beta}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial x_\beta}x_{ij}{}^{\beta}$$

となる.

したがって,

$$\int\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\frac{1}{2}\sum_{i,j,\beta}\boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_i)}{\partial x_i{}^{\beta}}x_{ij}{}^{\beta}$$
$$=\frac{1}{2}\sum_{i,j,\beta}\int\boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})}{\partial x^{\beta}}x_{ij}{}^{\beta}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

これを, 部分積分すると,

$$\int\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=-\frac{1}{2}\sum_{i,j}\int\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})\cdot\sum_{\beta}\frac{\partial}{\partial x_\beta}\boldsymbol{F}_{ij}x_{ij}{}^{\beta}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

となる. ここで, $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ は任意であるから

$$B_\alpha(\boldsymbol{x})=-\sum_{\beta}\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\sum_{i,j}F_{ij}{}^{\alpha}x_{ij}{}^{\beta}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}) \tag{19・10}$$

が得られる.

こうして, (19・8) の量はテンソル発散の形で近似的に表わせるし, (19・7) は局所的な保存則の形に書ける:

$$\frac{\partial p_\alpha(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\sum_{\beta}\frac{\partial T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}, \tag{19・11}$$

ここに,

$$T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})=\sum_i\left(\frac{1}{m}p_i^{\alpha}p_i^{\beta}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}F_{ij}^{\alpha}x_{ij}^{\beta}\right)\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}) \tag{19・12}$$

は対称な応力テンソルである．実際に，力は中心対称性をもっているので，

$$F_{ij}^{\alpha}x_{ij}^{\beta}=-\frac{\partial\phi(|\boldsymbol{x}_{ij}|)}{\partial|\boldsymbol{x}_{ij}|}\frac{1}{|\boldsymbol{x}_{ij}|}x_{ij}^{\alpha}x_{ij}^{\beta}$$

は対称テンソルである．

式 (19・8) の δ 関数を形式的にテーラー級数に展開し，次のような展開式の 2 項だけに限ると，

$$\delta(\boldsymbol{x}_j-\boldsymbol{x})=\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})+(\boldsymbol{x}_j-\boldsymbol{x}_i)\cdot\nabla_i\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}).$$

$T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})$ に対し同様な結果が得られることに注意しよう．緩やかに変化する任意の関数 A を用いた上の考察は，δ 関数の展開式に正確な意味づけをすることになる．式 (19・7) をテンソルの発散の形で表わす手続きをさらに続けて，$T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})$ に対する高次の補正を求めることができる．この方法は量子的な場合にも適用できる (19・2 項参照)*.

今度は局所的なエネルギーの保存則を調べよう．

$$H(\boldsymbol{x})=\sum_i\left[\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)\right]\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}) \tag{19・13}$$

をエネルギー密度を表わす力学変数として定義するのが自然である．明らかに，

$$H=\int H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{19・14}$$

は系のハミルトニアンである．(19・13) を微分し，運動方程式 (19・2) を考慮すると，

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\nabla\cdot\sum_i\left[\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)\right]\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})$$
$$+\frac{1}{4}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}}\frac{1}{m}(\boldsymbol{p}_i+\boldsymbol{p}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij}[\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})-\delta(\boldsymbol{x}_j-\boldsymbol{x})] \tag{19・15}$$

が得られる．式 (19・11) を導いたのと同様にして，演算子を滑らかにならして

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x}) \tag{19・16}$$

が得られる．ここで，

$$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=\sum_i\left[\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)\right]\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})$$
$$+\frac{1}{4}\sum_{i,j}\frac{1}{m}(\boldsymbol{p}_i+\boldsymbol{p}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij}\boldsymbol{x}_{ij}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x})\qquad(\boldsymbol{x}_{ij}=\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j) \tag{19・17}$$

---

* (19・11)，(19・12) では，発散による正確な表現も可能であるが，それには (19・12) のパラメタに関する付加積分を伴う[217, 218, 225]．

（訳注） 詳しくは文献 218 の Appendix A を参照せよ．

はエネルギー流れ密度のベクトルである．これは，この近似でまた別の形に書くこともできる：

$$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=\sum_i\left[\frac{\boldsymbol{p}_i\boldsymbol{p}_i}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|)U+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\boldsymbol{x}_{ij}\boldsymbol{F}_{ij}\right]\cdot\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\delta(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}),\quad(19\cdot 17\,\mathrm{a})$$

ここで，角括弧の中はテンソルであり，Uは単位テンソルである．

よって，局所的なエネルギー，粒子数，運動量の保存式は，

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x}),$$
$$\frac{\partial n(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}),\qquad(19\cdot 18)$$
$$\frac{\partial \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,T(\boldsymbol{x})$$

となる．ここに，力学的物理量の密度は，$H(\boldsymbol{x})$は表式 (19・13)，$n(\boldsymbol{x})$は (19・3)，$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$と$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$は (19・6)，$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$は (19・17) と (19・17 a)，$T(\boldsymbol{x})$は (19・12) によってそれぞれ定義される．

関数 $n(\boldsymbol{x})$, $H(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ のフーリエ成分

$$n_{\boldsymbol{k}}=\int n(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x},$$
$$H_{\boldsymbol{k}}=\int H(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x},\qquad(19\cdot 19)$$
$$\boldsymbol{p}_{\boldsymbol{k}}=\int \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x},$$

は集団変数であることに注目しよう．実際に，

$$n_{\boldsymbol{k}}=\sum_j \mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}_j)},$$
$$H_{\boldsymbol{k}}=\sum_j\frac{p_j^2}{2m}\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}_j)}+\frac{U}{2V}\sum_q\nu(q)n_q(n_{k-q}-n_k),\qquad(19\cdot 19\,\mathrm{a})$$
$$\boldsymbol{p}_{\boldsymbol{k}}=\sum_j\boldsymbol{p}_j\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}_j)}\qquad\left(\nu(q)=\int\phi(|\boldsymbol{x}|)\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right)$$

は対称形で，全粒子の座標と運動量に依存する．

集団変数は多粒子系，特に，相互作用力がたとえばクーロン力のように，長距離力の系の集団的性質を調べるのに便利であり，文献 65-68 で応用されている．

19・2　量子力学の場合の局所的保存則

ここでは，直接相互作用する同一粒子から成る量子力学系の局所的なエネルギー，運動

量，粒子数の保存則を考える．

保存則の簡単な局所的な表式を得るために，古典的な力学変数について 19・1 項で行なったのと同様に，粒子間力の有効距離より小さい非一様性に関しては演算子をならしてしまう．同様にして，他の系の場合にも局所的な保存則が得られる．

ポテンシャル$\phi(\boldsymbol{x})$で，直接相互作用する質量 m の同一粒子から成る量子力学系は，第2量子化されたハミルトニアン

$$H=\int\psi^+(\boldsymbol{x})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{1}{2}\int\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\right]\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (19\cdot20)$$

によって表わされる． ここで， 占有数表示での波動関数に作用する演算子 $\psi(\boldsymbol{x})$, $\psi^+(\boldsymbol{x}')$ はフェルミあるいはボーズの交換関係を満たす：

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\pm\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})&=\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),\\ \psi(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')\pm\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})&=0,\\ \psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\pm\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x})&=0,\end{aligned} \qquad (19\cdot20\ \mathrm{a})$$

ここで， ＋ 符号はフェルミ統計に，－符号はボーズ統計に対応する． 粒子がスピンをもつならば， 座標 $\boldsymbol{x}$ の他にスピン変数も考慮しなければならない．したがって，(19・20) では $\boldsymbol{x}$ に関する積分の他にスピン変数に関する和もとらなければならない．

ハミルトニアン (19・20) は，部分積分を使って

$$H=\int H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (19\cdot21)$$

の形に書いた方が便利である．ここで，

$$\begin{aligned}H(\boldsymbol{x})=&\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})\\ &+\frac{1}{2}\int\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\end{aligned} \qquad (19\cdot21\ \mathrm{a})$$

はエルミートになるようにとったエネルギー密度の演算子である．

エネルギー密度の演算子 (19・21 a) は， 条件 (19・21) だけでは完全には決まらない．なぜなら， $H(\boldsymbol{x})$に，あるベクトルの発散を表わす項を加えることができるからである．たとえば，

$$\begin{aligned}H(\boldsymbol{x})&=-\frac{\hbar^2}{4m}[\nabla^2\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})+\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla^2\psi(\boldsymbol{x})]+H_{\mathrm{int}}(\boldsymbol{x})\\ &=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\frac{1}{2}\nabla^2 n(\boldsymbol{x})\right]+H_{\mathrm{int}}(\boldsymbol{x})\end{aligned} \qquad (19\cdot21\ \mathrm{b})$$

あるいは，

$$H(\boldsymbol{x})=-\frac{\hbar^2}{8m}[\nabla^2\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})-2\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})+\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla^2\psi(\boldsymbol{x})]+H_{\text{int}}(\boldsymbol{x})$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\frac{1}{4}\nabla^2 n(\boldsymbol{x})\right]+H_{\text{int}}(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot 21\ \text{c})$$

と定義することもできる．ここで，

$$n(\boldsymbol{x})=\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot 22)$$

は粒子数密度の演算子，

$$H_{\text{int}}(\boldsymbol{x})=\frac{1}{2}\int\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

は相互作用エネルギー密度の演算子である．

物理量の密度を定義するさいのこの不定性は，すべての場の理論に存在するものである．場の量子論では一般に（19・21 a）が使われる．

演算子 $\psi(\boldsymbol{x})$ は（19・20），（19・20 a）から導かれる運動方程式にしたがう：

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial t}=[\psi(\boldsymbol{x}),\ H]=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{x})+\int\phi(\boldsymbol{x})n(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \qquad (19\cdot 23)$$

ここで，$n(\boldsymbol{x})$ は粒子密度の演算子（19・22）である．

演算子 $n(\boldsymbol{x})$ は，$\psi(\boldsymbol{x})$ と $\psi^+(\boldsymbol{x})$ の運動方程式から導かれる保存則を満たす：

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})=0, \qquad (19\cdot 24)$$

ここで，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar}{2mi}[\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})] \qquad (19\cdot 24\ \text{a})$$

は，粒子数の流れの演算子である．式（19・24 a）は，古典的な粒子の流れの密度（19・5）にあたる量子的な場合の表式である．

流体力学方程式を導くのに必要な運動量保存式を局所的に求めよう．1成分系の運動量密度演算子 $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ と粒子の流れの演算子（19・24 a）との違いは，粒子の質量に相当する因子だけである：

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=m\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}). \qquad (19\cdot 25)$$

$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ の運動方程式は，

$$\dot{p}_\alpha(\boldsymbol{x})+\sum_\beta\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial\psi^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}+\frac{\partial\psi^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta\partial x_\alpha}\right]$$

$$=-\int\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')}{\partial x_\alpha}\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}'=-B_\alpha(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot 26)$$

$$(\alpha=1,\ 2,\ 3)$$

のようになる．

式 (19・26) は，まだ保存則の通常の表式ではない．というのは，演算子 $B_\alpha(\boldsymbol{x})$ がテンソルの発散の形で表わされていないからである．しかし，後で確かめられるように，これは分子間の相互作用が短い有効距離をもつ実際の系に対しては，よい精度で可能である．実際に，われわれの興味は演算子 $B_\alpha(\boldsymbol{x})$ そのものではなく，$\int \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ 形の積分である．ここで，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ は，空間座標 $\boldsymbol{x}$ の任意の関数で粒子間相互作用力の半径の程度の距離ではあまり変化しないものとする．20 節以下でこのような積分を考える：

$$\int A_\alpha(\boldsymbol{x})B_\alpha(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\int A_\alpha(\boldsymbol{x})\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')}{\partial x_\alpha}F(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

$$=\frac{1}{2}\int[A_\alpha(\boldsymbol{x})-A_\alpha(\boldsymbol{x}')]\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')}{\partial x_\alpha}F(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$

ここで，

$$F(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})$$

は $\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}'$ に関して対称な演算子，関数 $\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ は 2 点間の距離だけの関数と仮定する．

関数 $A_\alpha(\boldsymbol{x}')$ の変化が緩やかであることを利用して，その関数を 1 次の項まで $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}_1$ に関して級数展開し，部分積分する．そのとき，

$$\int A_\alpha(\boldsymbol{x})B_\alpha(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\simeq\frac{1}{2}\sum_\beta\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}\frac{\partial A_\alpha(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 x_{1\beta}\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x}_1)}{\partial x_{1\alpha}}F(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1)$$

$$=-\frac{1}{2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}A_\alpha(\boldsymbol{x})\sum_\beta\frac{\partial}{\partial x_\beta}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}'(x_\beta-x_\beta')\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')}{\partial x_\alpha}F(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')$$

となる．

$A_\alpha(\boldsymbol{x})$ は任意であるから，

$$B_\alpha(\boldsymbol{x})=-\sum_\beta\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\int(x_\beta-x_\beta')(x_\alpha-x_\alpha')\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\phi(r)}{\mathrm{d}r}$$

$$\times\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}',\qquad r=|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|;$$

したがって，$B_\alpha(\boldsymbol{x})$ はテンソルの発散である．この表式を考慮すると，(19・26) の運動量密度の方程式は局所的な保存則の形になる：

$$\frac{\partial p_\alpha(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\sum_\beta\frac{\partial}{\partial x_\beta}T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})=0,\tag{19・27}$$

ここで，

$$T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial\psi^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}+\frac{\partial\psi^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta\partial x_\alpha}\right]$$

$$-\frac{1}{2}\int(x_\beta-x_\beta')(x_\alpha-x_\alpha')\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\phi(r)}{\mathrm{d}r}\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19\cdot 27\ \mathrm{a})$$

は，古典的な場合の（19・12）に相当する応力テンソルの演算子である．

（19・27 a）から応力テンソルの対称性が導かれる：

$$T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})=T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x}).$$

これは相互作用が距離だけの関数であることと関連している．

このような方法で，$\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'$ に関する高次の展開項を考慮することができる．それによって，$T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x})$ の表式においては $\phi(\boldsymbol{x})$ の高次導関数を含む項が導けるが，それは短距離作用力の場合きわめて小さい（198 ページの脚注を参照のこと）．

今度はエネルギー密度の保存式を求める．これはエネルギーの輸送を今後研究するのに必要となる．エネルギー密度の演算子（19・21 a）に対して，交換関係あるいは運動方程式（19・23）を使うと次式が得られる：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})=B(\boldsymbol{x}), \qquad (19\cdot 28)$$

ただし，

$$\boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar^3}{4m^2 i}[\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla^2\psi(\boldsymbol{x})-\nabla^2\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla\psi(\boldsymbol{x})]$$
$$+\frac{1}{2}\int\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$
$$B(\boldsymbol{x})=-\frac{1}{2}\int\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot[\psi^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')$$
$$+\psi^+(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}'. \qquad (19\cdot 28\ \mathrm{a})$$

局所的な運動量保存式を導くために，すでに利用した，わずかな不均一さに関してはならしてしまう方法にしたがって，$B(\boldsymbol{x})$ をベクトルの発散の形で近似的に表わす．そのために次の表式に書く：

$$\int A(\boldsymbol{x})B(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$=-\frac{1}{4}\int A(\boldsymbol{x})[\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')-\nabla'\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')]\cdot\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$
$$=-\frac{1}{4}\int[A(\boldsymbol{x})-A(\boldsymbol{x}')]\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$

ただし，

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\psi^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')+\psi^+(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})$$

は $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{x}'$ に関して対称な演算子，$A(\boldsymbol{x})$ は，粒子間相互作用距離の程度ではあまり変化し

ない任意の関数である．

関数 $A(\boldsymbol{x}')$ の変化が緩やかであることを利用して，それを $\boldsymbol{x}_1=\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'$ に関して1次の項まで級数展開する．部分積分すると

$$\int A(\boldsymbol{x})B(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

$$\simeq -\frac{1}{4}\int\sum_{\alpha}\frac{\partial A(\boldsymbol{x})}{\partial x_{\alpha}}x_{1\alpha}\nabla\phi(\boldsymbol{x}_1)\cdot\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1$$

$$=\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}A(\boldsymbol{x})\sum_{\alpha}\frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}\frac{1}{4}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1x_{1\alpha}\nabla\phi(\boldsymbol{x}_1)\cdot\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1)$$

となる．$A(\boldsymbol{x})$ は任意の関数だから，$B(\boldsymbol{x})$ は次のように表わされる：

$$B(\boldsymbol{x})=\sum_{\alpha}\frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}\frac{1}{4}\int x_{1\alpha}\nabla\phi(\boldsymbol{x}_1)\cdot\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1$$

$$=\mathrm{div}\frac{1}{4}\int(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot[\psi^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')$$

$$+\psi^+(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}'.$$

このように，$B(\boldsymbol{x})$ をベクトルの発散の形で近似的に表わすことができた．式(19・28)は局所的なエネルギー保存則を表わしている：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=0, \qquad (19\cdot29)$$

ただし，

$$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=-\frac{\hbar^3}{4m^2i}\ [\nabla^2\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\nabla^2\psi(\boldsymbol{x})]$$

$$+\frac{1}{2}\int\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

$$-\frac{1}{4}\int(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot[\psi^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x}')$$

$$+\psi^+(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19\cdot29\ \mathrm{a})$$

は，古典的な式(19・17 a)に対応するエネルギーの流れの演算子である．

今まで述べてきたように，同一粒子から成る量子力学系の場合の局所的なエネルギー，粒子数，運動量の全保存則が得られた：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x}),$$

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}),$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\partial t} = -\mathrm{div}\, T(\boldsymbol{x}). \qquad (19 \cdot 30)$$

この系は，古典的方程式（19・18）に類似しているが，その力学的物理量の密度は量子力学的な演算子である．たとえば，$H(\boldsymbol{x})$ は（19・21 a）で，$n(\boldsymbol{x})$ は（19・22）で，$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ は（19・25）で，$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$ は（19・29 a）で，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$ は（19・24 a）で，また，$T(\boldsymbol{x})$ は（19・27 a）で，それぞれ定義されている．

保存則（19・30）は，一つの方程式の形に書いた方が便利である：

$$\frac{\partial P_m(\boldsymbol{x})}{\partial t} + \nabla \cdot j_m(\boldsymbol{x}) = 0 \qquad (m=0,\,1,\,2), \qquad (19 \cdot 31)$$

ただし，

$$P_0(\boldsymbol{x}) = H(\boldsymbol{x}), \qquad P_1(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}), \qquad P_2(\boldsymbol{x}) = n(\boldsymbol{x}) \qquad (19 \cdot 31\ \mathrm{a})$$

は，力学的物理量の密度，

$$j_0(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x}), \qquad j_1(\boldsymbol{x}) = T(\boldsymbol{x}), \qquad j_2(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) \qquad (19 \cdot 31\ \mathrm{b})$$

は流れの密度である．

粒子間相互作用の有効距離の程度の距離の，系の不均一性を無視できない，より一般的な場合には，$\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x})$ をわざわざ導入せずに，力学的物理量のバランス方程式を

$$\frac{\partial P_m(\boldsymbol{x},\, t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[P_m(\boldsymbol{x},\, t),\, H] \qquad (19 \cdot 31\ \mathrm{c})$$

の形に書くことができる．

力学的物理量の保存式（19・30）の中に角運動量の保存則を書き加えなかったが，これは偶然ではなく，ここで扱っている中心対称力の場合には，角運動量の保存則は運動量の保存則から導かれるからである．実際，角運動量のテンソル密度 $m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ は，

$$m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}) = x_\alpha p_\beta(\boldsymbol{x}) - x_\beta p_\alpha(\boldsymbol{x}) \qquad (19 \cdot 32)$$

によって定義される．ただし，$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ は運動量密度演算子である．粒子は固有な角運動量をもたないと仮定する．固有の角運動量がある場合には，（19・32）でそれを考慮しなければならない．テンソル $m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ は，次の運動方程式を満たす：

$$\frac{\partial m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})}{\partial t} = x_\alpha \frac{\partial p_\beta(\boldsymbol{x})}{\partial t} - x_\beta \frac{\partial p_\alpha(\boldsymbol{x})}{\partial t} = -\sum_\gamma \left[x_\alpha \frac{\partial T_{\gamma\beta}(\boldsymbol{x})}{\partial x_\gamma} - x_\beta \frac{\partial T_{\gamma\alpha}(\boldsymbol{x})}{\partial x_\gamma} \right]$$

$$= -\sum_\gamma \frac{\partial}{\partial x_\gamma}[x_\alpha T_{\gamma\beta}(\boldsymbol{x}) - x_\beta T_{\gamma\alpha}(\boldsymbol{x})] + T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}) - T_{\beta\alpha}(\boldsymbol{x}).$$

いま考えている中心力の場合には，テンソル $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ は対称で，$m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ の方程式はすでに保存則の形になっている：

$$\frac{\partial m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\sum_{\gamma}\frac{\partial}{\partial x_{\gamma}}[x_{\alpha}T_{\gamma\beta}(\boldsymbol{x})-x_{\beta}T_{\gamma\alpha}(\boldsymbol{x})]=0. \tag{19・33}$$

このように中心力の場合，運動量の保存則から角運動量の保存則が導かれる．非中心力の場合，テンソル $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ は非対称で，角運動量 $\int m_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ は保存されない．しかし，このことは，全角運動量に対する内部自由度からの寄与を考慮する必要があること，たとえば，分子回転，あるいは粒子スピンに関係する角運動量を考慮する必要があることを意味する（文献 41 参照）．内部自由度を考えずに，非中心力の効果だけを計算することは片手落になるおそれがある*.

19・3　一様でない場合のビリアル定理

統計平衡の場合の古典的，および量子的ビリアル定理については，I, II 章の 5・3, 11・3 項で検討した．ここでは，空間的に一様でない場合に対して，ビリアル定理をいかに一般化するかを考える．

量子的な場合の応力テンソルの表式（19・27 a）から出発しよう．［古典的な場合には式（19・12）を使う．］以下では，量子力学的な場合を考える．

気体（あるいは液体）中に流体力学的な流れが存在しなければ，応力テンソル $\langle T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\rangle$ は圧力テンソル $\langle P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\rangle$ と一致する．しかし，平均速度

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=\langle \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\rangle/\langle n(\boldsymbol{x})\rangle \tag{19・34}$$

の流れが存在すれば，圧力テンソルを定義するには，流体力学的速度がゼロになるような座標系に移って，その系で圧力テンソルを定義しなければならない．

次のような演算子のカノニカル変換を使って，速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ で動く系に移ることができる：

$$\psi(\boldsymbol{x})=\psi'(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{i\varphi(\boldsymbol{x})},\qquad \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar}{m}\nabla\varphi(\boldsymbol{x}). \tag{19・35}$$

このとき，$T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ は $T_{\alpha\beta}'(\boldsymbol{x})$ に移る．これを圧力テンソル演算子 $P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ とよぶ．すなわち

$$P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})=T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})-m[v_{\alpha}j_{\beta}(\boldsymbol{x})+v_{\beta}j_{\alpha}(\boldsymbol{x})]+mn(\boldsymbol{x})v_{\alpha}v_{\beta}. \tag{19・36}$$

一般の流体力学の場合と同様に，圧力演算子をテンソル $P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ の対角和の 1/3 と定めることができる：

---

* この場合，テンソル $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ の定義における不定性を利用して，テンソル $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ を対称化することができる[69].

$$p(\boldsymbol{x})=\frac{1}{3}\sum_{\alpha}P_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{x}). \tag{19・37}$$

したがって，$p(\boldsymbol{x})$ はスカラー演算子で

$$p(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar^2}{3m}\left[\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})-\frac{1}{4}\nabla^2 n(\boldsymbol{x})\right]$$
$$-\frac{1}{6}\int(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$
$$-\frac{2}{3}m\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})+\frac{1}{3}mn(\boldsymbol{x})v^2(\boldsymbol{x}) \tag{19・37 a}$$

に等しい.

(19・37 a) の平均値を求めると，一様でない場合のビリアル定理が得られる：

$$\langle p(\boldsymbol{x})\rangle=\frac{\hbar^2}{3m}\left[\langle\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})\rangle-\frac{1}{4}\nabla^2\langle n(\boldsymbol{x})\rangle\right]-\frac{2}{3}m\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}$$
$$-\frac{1}{6}\int(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\langle\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{19・37 b}$$

ただし，$\langle\cdots\rangle$ は $\langle\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\rangle=\langle n(\boldsymbol{x})\rangle\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ を満たす平均である.

$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=0$ のときの一様な状態の平均圧力が，ビリアルの定理の一般式 (11・15) を満たすことは容易に確かめられる．実際，この場合

$$\langle n(\boldsymbol{x})\rangle_0=\text{const}, \qquad \nabla^2\langle n(\boldsymbol{x})\rangle_0=0,$$

ただし，$\langle\cdots\rangle_0$ は平衡状態に関する平均であり，したがって平衡系の平均の圧力は

$$p=\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_0=\frac{2}{3}\frac{\hbar^2}{2m}\langle\nabla\psi^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x})\rangle$$
$$-\frac{1}{6}\int(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')F_2(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{19・38}$$

ただし，

$$F_2(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')=\langle\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\rangle_0 \tag{19・38 a}$$

は平衡系の対相関関数である.

式 (19・38) の第1項は運動エネルギーの平均密度の 2/3 で，第2項は相互作用力のビリアルの 1/3 である．すなわち，(19・38) は (11・15) と一致する.

5・3, 11・3 項では，座標と運動量の無限小のスケール変換 (5・9 b), (11・10 b) によってビリアルの定理が証明された．よって，それは正確な定理である．ビリアル定理を $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ の近似式から得たことは奇妙に思えるかもしれない．しかし，ここに矛盾はなく，一様な状態の場合に対して高次の展開項は $\langle T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\rangle_0$ に寄与しないことが確かめられる．19・2 項におけると同様な方法で，すべての展開項を考慮すると，

$$T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial\psi^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}+\frac{\partial\psi^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\right]$$
$$-\sum_{n\geq1}\frac{1}{n!}\frac{\partial^{n-1}}{\partial x_\beta{}^{n-1}}\int\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')}{\partial x_\alpha}(x_\beta-x_\beta{}')^n\psi^+(\boldsymbol{x})\psi^+(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x}')\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

が得られる．

一様な状態に対して，対相関関数（19・38 a）は差 $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'$ のみに依存するので，この式の右辺の積分の平均値は $\boldsymbol{x}$ に依存しない．したがって，$\langle T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\rangle_0$ の n に関する和の中で，$n=1$ の項一つだけが残り，この項が力のビリアルを与える．

19・4　気体または液体の混合系の保存則[185)]

19・3項では直接に相互作用する同種粒子系を例にとって，粒子数，エネルギー，運動量の保存則を学んだ．ここでは，いろいろな気体あるいは液体の混合系について成分間の化学反応や分子の内部自由度の励起が起こらない場合に限って保存則を考える．この例は，成分間にエネルギーや運動量のやり取りがあり，エネルギーや運動量がもはやそれぞれの成分についての運動の積分ではない場合である，という点で大いに興味深い．

相互作用している l 種の分子の系のハミルトニアンは

$$H=\sum_i^l\int\psi_i^+(\boldsymbol{x})\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla^2+\sum_k\frac{1}{2}\int\phi_{ik}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi_k^+(\boldsymbol{x}')\psi_k(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\right]\psi_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{19・39}$$

の形に書ける．ただし，$\phi_{ik}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ は，i 成分，k 成分粒子間の相互作用のポテンシャル・エネルギーで，2点間の距離だけの関数であると仮定する．各成分の第2量子化された演算子 $\psi_i(\boldsymbol{x})$, $\psi_k(\boldsymbol{x})$ は，分子のスピンの偶奇性によってフェルミとボーズ統計の交換関係

$$\psi_i(\boldsymbol{x})\psi_i^+(\boldsymbol{x}')\pm\psi_i^+(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})=\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),$$
$$\psi_i(\boldsymbol{x})\psi_i(\boldsymbol{x}')\pm\psi_i(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})=0$$

を満たし，$i\neq k$ のとき，すなわち，相異なる成分に対して可換である．

ハミルトニアン（19・39）を

$$H=\sum_i\int H_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{19・39 a}$$

の形に書こう．ただし，ここで，

$$H_i(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla\psi_i^+(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi_i(\boldsymbol{x})$$

$$+\sum_k \frac{1}{2}\int \phi_{ik}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi_i^+(\boldsymbol{x})\psi_k^+(\boldsymbol{x}')\psi_k(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19\cdot 39\ \mathrm{b})$$

は，他の成分との相互作用を考慮したときの，i 成分のエネルギー密度である．

i 成分の粒子数は，演算子

$$N_i=\int n_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad n_i(\boldsymbol{x})=\psi_i^+(\boldsymbol{x})\psi_i(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot 40)$$

によって表わされ，

$$\frac{\partial n_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=0 \qquad (19\cdot 41)$$

により保存される．ここで，

$$\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar}{2m_i i}[\psi_i^+(\boldsymbol{x})\nabla\psi_i(\boldsymbol{x})-\nabla\psi_i^+(\boldsymbol{x})\psi_i(\boldsymbol{x})] \qquad (19\cdot 41\ \mathrm{a})$$

は，i 成分の粒子の流れの密度演算子である．これは，成分間に化学反応が起きないためである．

i 成分の局所的なエネルギー保存則は，

$$\frac{\partial H_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_{H_i}(\boldsymbol{x})=J_{H_i}(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot 42)$$

の形に書ける．ただし，

$$\begin{aligned}J_{H_i}(\boldsymbol{x})=&\frac{\hbar^3}{4m_i^2 i}[\nabla\psi_i^+(\boldsymbol{x})\nabla^2\psi_i(\boldsymbol{x})-\nabla^2\psi_i^+(\boldsymbol{x})\nabla\psi_i(\boldsymbol{x})]\\&+\sum_k\frac{1}{2}\int\phi_{ki}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\psi_k^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\psi_k(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\\&-\sum_k\frac{1}{8m_k}\int(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\nabla\phi_{ki}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot[\psi_k^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\psi_k(\boldsymbol{x}')\\&+\psi_i^+(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}_k(\boldsymbol{x})\psi_i(\boldsymbol{x}')+\psi_k^+(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}')\psi_k(\boldsymbol{x})+\psi_i^+(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}_k(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\end{aligned} \qquad (19\cdot 42\ \mathrm{a})$$

は i 成分のエネルギーの流れの密度演算子で

$$\begin{aligned}J_{H_i}(\boldsymbol{x})=&-\sum_m\frac{1}{4}\int\nabla\phi_{mi}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot[n_m(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})+n_i(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x}')\\&-n_i(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x})-n_m(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}')]\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\end{aligned} \qquad (19\cdot 42\ \mathrm{b})$$

は，i 成分と他の成分との相互作用の結果起こる，i 成分のエネルギー変化の割合を表わす演算子である．式（19・42)-(19・42 b）を得るために，19・2 項で述べた，わずかな不均一性に関して演算子をならす方法を用いた．

式（19・42）の演算子 $J_{H_i}(\boldsymbol{x})$ は，関係式

$$\sum_i J_{H_i}(\boldsymbol{x})=0 \tag{19・42 c}$$

を満たす．この関係式は，全エネルギー保存の帰結である．この演算子は，$H_i=\int H_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ が運動積分でないため，ベクトルの発散の形で表わせない．

全エネルギー密度

$$H(\boldsymbol{x})=\sum_i H_i(\boldsymbol{x}) \tag{19・43}$$

は，通常の保存則を満たす：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=0, \tag{19・44}$$

ただし，

$$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=\sum_i \boldsymbol{j}_{H_i}(\boldsymbol{x}) \tag{19・44 a}$$

は，全エネルギーの流れの密度を表わす．i 成分のエネルギー変化速度の割合は，(19・42) の全体積積分

$$\frac{\partial H_i}{\partial t}=J_{H_i} \tag{19・45}$$

に等しい．ただし，

$$J_{H_i}=-\sum_m \frac{1}{2}\int \nabla\phi_{mi}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot[n_m(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})+n_i(\boldsymbol{x})\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x}')]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \tag{19・45 a}$$

は，i 成分の全エネルギーの流れの演算子で．

$$\sum_i J_{H_i}=0. \tag{19・45 b}$$

(19・45)，(19・45 b) は，混合系の成分間のエネルギーの交換を表わす．エネルギーの交換がゆっくり行なわれるならば，これらの式を使ってこの過程の緩和を調べることができる (たとえば，成分の質量に大きな差があるとき).

i 成分の運動量と全運動量の局所的な保存式は

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,T_i(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x}),$$
$$\frac{\partial \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,T(\boldsymbol{x})=0 \tag{19・46}$$

の形をとる．ただし，

$$\boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x})=m_i\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}),\qquad \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=\sum_i m_i\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}) \tag{19・46 a}$$

は，それぞれ，成分 i の運動量密度と全運動量密度を表わし，

$$T_i^{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})=\frac{\hbar^2}{2m_i}\left[\frac{\partial\phi_i^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\phi_i(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}+\frac{\partial\phi_i^+(\boldsymbol{x})}{\partial x_\beta}\frac{\partial\phi_i(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha}-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n_i(\boldsymbol{x})}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\right]$$
$$-\sum_j\frac{1}{4}\int(x_\beta-x_\beta')(x_\alpha-x_\alpha')\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\phi_{ji}(r)}{\mathrm{d}r}$$
$$\times[\phi_j^+(\boldsymbol{x})\phi_i^+(\boldsymbol{x}')\phi_i(\boldsymbol{x}')\phi_j(\boldsymbol{x})+\phi_j^+(\boldsymbol{x}')\phi_i^+(\boldsymbol{x})\phi_i(\boldsymbol{x})\phi_j(\boldsymbol{x}')]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$
$$T^{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})=\sum_i T_i^{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot 46\text{ b})$$

は，i 成分の応力テンソル演算子と，全応力テンソルの演算子を表わす．また，

$$\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})=-\sum_{j\neq i}\frac{1}{2}\int\nabla\phi_{ji}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')[n_j(\boldsymbol{x}')n_i(\boldsymbol{x})-n_j(\boldsymbol{x})n_i(\boldsymbol{x}')]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19\cdot 46\text{ c})$$

は，i 成分とそれ以外の成分との摩擦力の密度の演算子を表わす．摩擦力 $\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})$ の総和はゼロに等しい：

$$\sum_i \boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})=0. \qquad (19\cdot 46\text{ d})$$

i 成分の全運動量

$$\boldsymbol{P}_i=\int\boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (19\cdot 47)$$

は

$$\frac{\partial\boldsymbol{P}_i}{\partial t}=\boldsymbol{F}_i \qquad (19\cdot 47\text{ a})$$

なので保存されない．ただし，

$$\boldsymbol{F}_i=\int\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$=-\sum_{j\neq i}\frac{1}{2}\int\nabla\phi_{ji}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')[n_j(\boldsymbol{x})n_i(\boldsymbol{x}')-n_j(\boldsymbol{x}')n_i(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19\cdot 47\text{ b})$$

は，i 成分とそれ以外の成分の摩擦力である．全運動量 $\boldsymbol{P}=\sum\boldsymbol{P}_i$ は，

$$\sum_i \boldsymbol{F}_i=0 \qquad (19\cdot 47\text{ c})$$

なので，当然保存される．

(19・42)，(19・41)，(19・46) は，一つの行列方程式の形で書いた方が便利である：

$$\frac{\partial P_{mi}(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\nabla\cdot j_{mi}(\boldsymbol{x})=J_{mi}(\boldsymbol{x}). \qquad (19\cdot 48)$$

ここに，

$$P_{0i}(\boldsymbol{x})=H_i(\boldsymbol{x}),\qquad P_{1i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x}),\qquad P_{2i}(\boldsymbol{x})=n_i(\boldsymbol{x}),$$
$$j_{0i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_{H_i}(\boldsymbol{x}),\qquad j_{1i}(\boldsymbol{x})=T_i(\boldsymbol{x}),\qquad j_{2i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}), \qquad (19\cdot 48\text{ a})$$
$$J_{0i}(\boldsymbol{x})=J_{H_i}(\boldsymbol{x}),\qquad J_{1i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x}),\qquad J_{2i}(\boldsymbol{x})=0,$$

すなわち，

$P_{mi}(\boldsymbol{x})$ は，力学的物理量（エネルギー，運動量，粒子数）の密度の行列，

$j_{mi}(\boldsymbol{x})$ は，流れの行列，

$J_{mi}(\boldsymbol{x})$ は，源の行列，

である．

19・5　内部自由度をもつ粒子系の保存則

気体あるいは液体が複雑な分子からなっているならば，内部自由度の励起，たとえば，振動，回転，あるいはその他の励起が起こりうる．内部自由度と並進自由度との間のエネルギー交換は困難なので，緩和現象が起こりうる．すなわち，外部自由度と内部自由度との間の平衡が遅れて達成される．この現象を調べるためには，分子の内部状態が与えられた部分系の粒子数，エネルギー，運動量の保存則を定式化しなければならない．文献 4 にしたがって，この項でそれを行なう．

分子の内部自由度を表わす全変数 y_1，y_2，…の全体を y で表示し，分子の重心座標を $\boldsymbol{x}$ で表示する．系のハミルトニアンは，

$$H=\int\psi^+(\boldsymbol{x},\ y)\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+H_{\text{int}}(y)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\int\psi^+(\boldsymbol{x}',\ y')\phi(\boldsymbol{x}y,\ \boldsymbol{x}'y')\psi(\boldsymbol{x}',\ y')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}y'\right]\psi(\boldsymbol{x},\ y)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}y \qquad (19\cdot49)$$

の形に書ける．ただし，$\phi(\boldsymbol{x}y,\ \boldsymbol{x}'y')=\phi(\boldsymbol{x}'y',\ \boldsymbol{x}y)$ は分子間の相互作用エネルギーの演算子，$H_{\text{int}}(y)$ は内部自由度のハミルトニアンであり，

$$H_{\text{int}}(y)\varphi_i(y)=E_i\varphi_i(y), \qquad \psi(\boldsymbol{x},\ y)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{k,i}a_{ki}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\varphi_i(y) \qquad (19\cdot49\ \mathrm{a})$$

を満たす．ただし，$\varphi_i(y)$ と E_i は内部状態 i の固有関数とエネルギー，a_{ki} は k と i の占有数空間の第 2 量子化された演算子である．

与えられた量子数 i をもつ部分系を表わす，第 2 量子化された演算子 $\psi_i(\boldsymbol{x})$ を導入する：

$$\psi_i(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_k a_{ki}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}, \qquad \psi(\boldsymbol{x},\ y)=\sum_i\varphi_i(y)\psi_i(\boldsymbol{x}). \qquad (19\cdot49\ \mathrm{b})$$

演算子 $\psi_i(\boldsymbol{x})$ は交換関係

$$\psi_i(\boldsymbol{x})\psi_j^+(\boldsymbol{x}')\pm\psi_j^+(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})=\delta_{ij}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'),$$

$$\psi_i(\boldsymbol{x})\psi_j(\boldsymbol{x}')\pm\psi_j(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})=0 \qquad (19\cdot49\mathrm{c})$$

を満たす．そして，＋符号は分子の奇数スピン，－符号は偶数スピンに対応する．関係式(19・49 c) は a_{kl} の交換関係から導かれる．

(19・49 a)，(19・49 b) を考慮すると，ハミルトニアンは，

$$H=\sum_i\int\psi_i^+(\boldsymbol{x})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+E_i\right)\psi_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\int\psi_i^+(\boldsymbol{x})\psi_j^+(\boldsymbol{x}')\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')\psi_k(\boldsymbol{x}')\psi_l(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19\cdot50)$$

の形に書ける．ただし，関数 $\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')$ は，

$$\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\int\varphi_i^*(y)\varphi_j^*(y')\phi(\boldsymbol{x}y,\boldsymbol{x}'y')\varphi_k(y')\varphi_l(y)\mathrm{d}y\mathrm{d}y' \qquad (19\cdot50\text{ a})$$

の形になり，次の対称性をもつ：

$$\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\phi_{ji}^{lk}(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x}),\qquad \phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')^*=\phi_{lk}^{ji}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}'). \qquad (19\cdot50\text{ b})$$

これは，$\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}'$, $y\to y'$ の置換に関する関数 $\phi(\boldsymbol{x}y,\boldsymbol{x}'y')$ の対称性と相互作用演算子のエルミート性から導かれる．

関数 $\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')$ は，状態 k と l にある分子間の相互作用ポテンシャルの役割をし，相互作用の結果，状態 k と l の分子は状態 i と j の分子に変わる．分子間の化学反応が

$$(k)+(l) \rightleftarrows (i)+(j)$$

の図式にしたがって起こると考える．関数 $\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')$ は，遷移 $k,l\to i,j$ を伴う非弾性衝突の有効断面積から評価することができる．ハミルトニアン (19・50) は，気体の混合系のハミルトニアン (19・39) に似ており，ただ違うのは，(19・50) には分子の内部エネルギー E_i と衝突のときの遷移 $k,l\rightleftarrows i,j$ の可能性が考慮されている点である．

ハミルトニアン (19・50) は文献 4 で使われている．それは，内部自由度をもつ粒子系に対して出発点となるモデルとみなされる．これを書き下すことは容易である．(ただしここの議論は荒筋を示すにとどまる.) より詳細な内部自由度に関する議論は Pokrovskii の論文[41,209] および Dahler-Hoffman の綜合報告[228] を参照されたい．

演算子 $\psi_i(\boldsymbol{x})$ は，次の運動方程式を満たす：

$$i\hbar\frac{\partial\psi_i(x)}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+E_i\right)\psi_i(\boldsymbol{x})$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{j,k,l}\int\psi_j^+(\boldsymbol{x}')[\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')+\phi_{ji}^{kl}(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x})]\psi_k(\boldsymbol{x}')\psi_l(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}'. \qquad (19\cdot51)$$

状態 i にある粒子数

$$n_i(\boldsymbol{x})=\psi_i^+(\boldsymbol{x})\psi_i(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot52)$$

は，衝突のさい，一つの内部状態から他の内部状態へ遷移するので保存されない．演算子

$\boldsymbol{n}_i(\boldsymbol{x})$ は，バランス方程式

$$\frac{\partial n_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=J_i(\boldsymbol{x}) \qquad (19 \cdot 53)$$

を満たす．ただし，

$$J_i(\boldsymbol{x})=\frac{1}{2i\hbar}\sum_{j,k,l}\int\{\psi_i{}^+(\boldsymbol{x})\psi_j{}^+(\boldsymbol{x}')[\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')+\phi_{ji}^{kl}(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x})]\psi_k^+(\boldsymbol{x}')\psi_l(\boldsymbol{x})$$
$$-\psi_l{}^+(\boldsymbol{x})\psi_k{}^+(\boldsymbol{x}')[\phi_{ij}^{kl}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')^*+\phi_{ji}^{kl}(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x})^*]\psi_j(\boldsymbol{x}')\psi_i(\boldsymbol{x})\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (19 \cdot 53\ \mathrm{a})$$

は，状態 i の粒子を生成する“反応”の割合を表わす演算子である．粒子の流れの演算子 $\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})$ は普通の形（19・41 a）である．

すべての内部状態にわたる全粒子密度

$$n(\boldsymbol{x})=\sum_i n_i(\boldsymbol{x})$$

は保存される．なぜなら，（19・50 a）を考慮すると，

$$\sum_i J_i(\boldsymbol{x})=0 \qquad (19 \cdot 53\ \mathrm{b})$$

となるからである．逆に，状態 i の粒子数

$$N_i=\int n_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (19 \cdot 54)$$

は保存されない．というのは，その時間変化が

$$\frac{\partial N_i}{\partial t}=\int J_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=J_i \qquad (19 \cdot 54\ \mathrm{b})$$

と表わされ，J_i は状態 i の粒子を生成する割合を表わす演算子で，0 にならないからである．

状態 i の内部エネルギーの密度

$$H_i(\boldsymbol{x})=E_i n_i(\boldsymbol{x}) \qquad (19 \cdot 55)$$

は，バランス方程式

$$\frac{\partial H_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,E_i\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=E_iJ_i(\boldsymbol{x}) \qquad (19 \cdot 55\ \mathrm{a})$$

を満たし，状態 i の全エネルギー

$$H_i=\int H_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (19 \cdot 56)$$

は，方程式

$$\frac{\partial H_i}{\partial t}=E_iJ_i \qquad (19 \cdot 57)$$

を満たす．

保存則 (19・53), (19・55 a), (19・54 a), (19・57) によって，内部自由度の反応を調べることができる．それについては23節で考える．

内部自由度をもつ系の場合の保存則は，すべて (19・48) の行列形で表わすことができる．そのとき，i は内部自由度を示す添字で，

$$J_{2i}(\boldsymbol{x})=J_i(\boldsymbol{x}) \qquad (19\cdot58)$$

は，前と同様ゼロではない．すなわち，エネルギー源と運動量源だけでなく，粒子源でもある．これが最も一般的な形の保存則である．

20. 局所平衡分布

非平衡状態の熱力学関数を決定するためには，平衡とは異なった状態にある系を表わす統計集団をつくらなければならない．

Leontovich の統計物理学の教科書[70] にあるように，補助的な場を加えて熱力学状態を一様ではないある平衡に持っていって，これを実現するという考え方をする人々もある．しかし，一般相対性理論にしたがう重力場を加えるというきわめて作為的な手続きを導入しなければ，いかなる補助的な場を使っても，温度の不均一な状態をつくることはできない[9]．そこで,本書では，ギブスの局所平衡分布の導入に基づく別の方法を使う．

20・1 局所平衡系の統計演算子と分布関数

ギブスの統計集団の概念を，次のように非平衡定常系に拡張することができる．

この場合，ギブスの統計集団とは，同じ定常的な外部条件の下におかれ，すなわち，どれも熱源とまったく同じ接触の仕方をし，まったく同型の半透過性の仕切りをつけられ，与えられた巨視的パラメタの値と適合するようなどんな微視的パラメタの値もとれるような系の全体をいう．巨視的パラメタは正確に，というよりはむしろ，起こりうるゆらぎの程度の小さな範囲内で指定できる．

定常的な外部条件の下にある系では，ある定常的な分布ができている．それを，定常的な局所平衡とよぶ．外部条件が時間に依存するならば，局所平衡分布は定常的ではない．局所平衡集団を正確に決定するためには，その集団に対応する分布関数，あるいは統計演算子を定義しなければならない．

非平衡状態は，エネルギーと粒子数の非一様分布によって与えられるとする．それらの密度に対応するものは，演算子 $H(\boldsymbol{x})$, $n(\boldsymbol{x})$ [(19・21 a), (19・22) 参照]，あるいは，

それらに対応するフーリエ成分

$$H_{k}=\int e^{-i(k\cdot x)}H(x)dx,$$
$$n_{k}=\int e^{-i(k\cdot x)}n(x)dx \tag{20・1}$$

である．これらのフーリエ成分は，1成分系に対しては，次のような形で表わされる：

$$\begin{aligned}H_{k}=&\sum_{q}\frac{\hbar^2}{2m}(q,\ q+k)a_q^{+}a_{q+k}\\&+\frac{1}{2V}\sum_{k_1'+k_2'=k_1+k_2+k}\nu(k_2'-k_2)a_{k_1}^{+}a_{k_2}^{+}a_{k_2'}a_{k_1'},\end{aligned} \tag{20・1 a}$$

$$n_{k}=\sum_{q}a_q^{+}a_{q+k} \qquad (H_k^{+}=H_{-k},\ n_k^{+}=n_{-k}).$$

系の巨視的な状態を記述するには，これらの変数だけで十分であると仮定する．

古典的な場合，H_k, n_k は（19・19 a）の集団変数である．

エネルギー密度と粒子数密度のゼロ波数フーリエ成分は，運動積分

$$H_k|_{k=0}=H_0=H, \qquad n_k|_{k=0}=n_0=N \tag{20・1 b}$$

なので，k が十分に小さいとき，エネルギー密度と粒子数密度は近似的に運動積分になる．

局所平衡の統計演算子（あるいは分布関数）をつくる最も簡単な方法は，情報理論によるものである．情報理論と統計力学との関係については，4節と10節を参照してほしい（文献 71, 72 参照）．

統計演算子，あるいは分布関数は情報エントロピー最大から決まり，量子的な場合には（10・1）に等しく

$$S_{\mathrm{I}}=-\langle\ln\rho\rangle=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho) \qquad (\mathrm{tr}\,\rho=1) \tag{20・2}$$

となり，古典的な場合には（4・5）に等しく

$$S_{\mathrm{I}}=-\langle\ln f\rangle=-\int f\ln f d\Gamma \tag{20・2 a}$$

となる．ただし，ρ や f の変分をとるとき，エネルギー密度と粒子数密度の平均のフーリエ成分が一定

$$\langle H_k\rangle=\mathrm{const}, \qquad \langle n_k\rangle=\mathrm{const} \tag{20・2 b}$$

という補足条件と，規格化一定

$$\langle 1\rangle=\mathrm{const} \tag{20・2 c}$$

という補助条件をつける．ここで，括弧〈 〉は量子的，あるいは古典的平均を意味する．

いつものように，関数の最大値を求める：

$$S'=-\mathrm{tr}(\rho\ln\rho)-\sum_k\beta_{-k}\,\mathrm{tr}(\rho H_k)+\sum_k\nu_{-k}\,\mathrm{tr}(\rho n_k)-\lambda\,\mathrm{tr}\,\rho,$$

ここで，β_{-k}, ν_{-k}, λ は（20・2 b），（20・2 c）から決定されるラグランジュの乗数である．S' の極値性の条件，すなわち，ρ に関して S' の変分をゼロにする条件から，局所平衡分布の統計演算子が得られる：

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp[-\sum_k(\beta_{-k}H_k-\nu_{-k}n_k)], \tag{20・3}$$

ただし，Q_l は次の統計和である：

$$Q_l=\mathrm{tr}\exp[-\sum_k(\beta_{-k}H_k-\nu_{-k}n_k)]. \tag{20・3 a}$$

古典的な場合には，この方法で，局所平衡分布関数が得られる：

$$f_l=Q_l^{-1}\exp[-\sum_k(\beta_{-k}H_k-\nu_{-k}n_k)], \tag{20・4}$$

ただし，Q_l は次の古典的状態和である：

$$Q_l=\int\exp[-\sum_k(\beta_{-k}H_k-\nu_{-k}n_k)]\,\mathrm{d}\Gamma. \tag{20・4 a}$$

外見的には（20・3）と（20・4）は等しく，違いは（20・3）の H_k, n_k が演算子で，（20・4）のそれが粒子の座標と運動量の関数であるという点だけである．

フーリエ成分 H_k, n_k からエネルギーと粒子数の密度演算子 $H(\boldsymbol{x})$, $n(\boldsymbol{x})$ に移り，（20・3），（20・3 a）を

$$\begin{aligned}\rho_l&=Q_l^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})[H(\boldsymbol{x})-\mu(\boldsymbol{x})n(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\},\\ Q_l&=\mathrm{tr}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})[H(\boldsymbol{x})-\mu(\boldsymbol{x})n(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}\end{aligned} \tag{20・5}$$

の形に書く．ただし，

$$\beta(\boldsymbol{x})=\sum_k\beta_k\,\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})},\qquad \beta(\boldsymbol{x})\mu(\boldsymbol{x})=\sum_k\nu_k\,\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}, \tag{20・6}$$

$\beta(\boldsymbol{x})$ は局所的な温度の逆数，$\mu(\boldsymbol{x})$ は局所的な化学ポテンシャルの役割を果たす．

古典的な場合，（20・4），（20・4 a）は（20・5）と同様な形に書ける：

$$\begin{aligned}f_l&=Q_l^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})[H(\boldsymbol{x})-\mu(\boldsymbol{x})n(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\},\\ Q_l&=\int\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})[H(\boldsymbol{x})-\mu(\boldsymbol{x})n(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}\mathrm{d}\Gamma.\end{aligned} \tag{20・7}$$

温度と化学ポテンシャルが空間的に一様な特別な場合には，（20・7），（20・5）はギブスのグランドカノニカル分布（3・30），（9・42）になる．

(20・3) が情報エントロピーの極値に対応することをすでに証明した．そこで，こんどは，この極値が最大値に一致することを，不等式 (10・2)

$$\mathrm{tr}(\rho \ln \rho) \geq \mathrm{tr}(\rho \ln \rho_l) \tag{20・8}$$

を使って証明する．この不等式は，任意の二つの統計演算子に対して成り立つ．等号は $\rho=\rho_l$ のときのみ成り立つ．

(20・8) に (20・3) を代入すると，

$$S_{\mathrm{I}} = -\mathrm{tr}(\rho \ln \rho) \leq \ln Q_l + \sum_k (\beta_{-k}\langle H_k\rangle - \nu_{-k}\langle n_k\rangle) \tag{20・9}$$

が得られる．ただし，

$$\langle H_k\rangle = \mathrm{tr}(\rho H_k) = \mathrm{tr}(\rho_l H_k) = \langle H_k\rangle_l, \qquad \langle n_k\rangle = \langle n_k\rangle_l. \tag{20・9 a}$$

(20・9 a) を考慮すると，不等式 (20・9) は

$$S_{\mathrm{I}} = -\mathrm{tr}(\rho \ln \rho) \leq -\mathrm{tr}(\rho_l \ln \rho_l) \tag{20・8 a}$$

の形に書き換えられる．ここに，等号が成り立つのは $\rho=\rho_l$ のときだけである．

したがって，局所平衡分布 (20・3) は，[(20・4) のように] エネルギーと粒子数のフーリエ成分の平均が一定で，規格化を保存する条件の下での情報エントロピーの最大に対応する．一般に，行列形の保存則 (19・48) が成り立つ系に対しては，局所平衡分布は次の形になる：

$$\rho_l = Q_l^{-1} \exp\left[-\sum_{i,m} \int F_{im}(\boldsymbol{x}, t) P_{mi}(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]. \tag{20・10}$$

局所平衡分布を導入できるかどうかは，大きさの程度の異なる二つの緩和時間が存在するかどうかにかかわっている[1,30]．その一つは，系全体に統計平衡が成立するための緩和時間 τ で，それは系の体積に依存する．もう一つはずっと小さい緩和時間 $\tau_r \ll \tau$ で，それは巨視的には小さいが，多数粒子を含んだ領域で平衡が成立する時間を表わし，系全体の体積に依存しない．局所平衡状態は，はじめにそのような小さい領域で時間 τ_r の間に成立するが，その後それを阻害する外部作用がなければ，特性時間 τ でギブス分布にゆっくり接近する．

気体の運動論もまた，いろいろな大きさのオーダーの緩和時間 (衝突時間，自由走行時間 τ_r，系全体に平衡が成立する時間 τ) が存在することに基づいている．この考え方は，Bogolyubov によって "統計物理の動的問題" の著書で近似の基礎としてはじめて論じられ，体系的に展開された[1]．

大きさの違う二つの緩和時間がいつも存在するとは限らない．極度に希薄な気体の場合，τ_r は τ のオーダーになり，局所平衡分布は意味がなくなる．

局所平衡分布は，しばしば，厳密でない直観的考察を使って導入されることがある[30]．この考察法について簡単に述べよう．時間 τ_r の間に，巨視的にみて小さい体積 ΔV 中の点 $\boldsymbol{x}$ 付近に，局所温度 $T(\boldsymbol{x})=\beta^{-1}(\boldsymbol{x})$，化学ポテンシャル $\mu(\boldsymbol{x})$ をもつ“準ギブス分布”ができあがるものと仮定しよう．この分布はギブス因子

$$\exp\left\{-\beta(\boldsymbol{x})\left[\int_{\Delta V} H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}-\mu(\boldsymbol{x})\int_{\Delta V} n(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]\right\}$$

に比例する．いろいろな体積 ΔV の中で，このような分布が統計的に独立であることを考慮して，これらの演算子を掛け合わせると，局所平衡分布（20・5）が得られる．この考え方の弱点は，いろいろな点の演算子 $H(\boldsymbol{x})$ が可換でなく，指数関数の積が指数の和の指数関数に等しくないことである．

さて，パラメタ β_k, ν_k の物理的意味を明らかにしよう．β_k, ν_k は，方程式

$$\langle H_k\rangle_l=\mathrm{tr}(\rho_l H_k), \qquad \langle n_k\rangle_l=\mathrm{tr}(\rho_l n_k) \tag{20・11}$$

より，$\langle H_k\rangle_l, \langle n_k\rangle_l$ によって表わせる．$\ln Q_l$ を β_{-k}, ν_{-k} で微分すると，熱力学的等式（3・33 a）と類似な関係式

$$\langle H_k\rangle_l=-\left(\frac{\partial \ln Q_l}{\partial \beta_{-k}}\right)_\nu, \qquad \langle n_k\rangle_l=\left(\frac{\partial \ln Q_l}{\partial \nu_{-k}}\right)_\beta \tag{20・12}$$

が得られる．

局所平衡分布のエントロピーを，関係式

$$\begin{aligned} S&=-\mathrm{tr}(\rho_l \ln \rho_l)=\ln Q_l+\sum_k(\beta_{-k}\langle H_k\rangle_l-\nu_{-k}\langle n_k\rangle_l)\\ &=\ln Q_l+\int\beta(\boldsymbol{x})(\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l-\mu(\boldsymbol{x})\langle n(\boldsymbol{x})\rangle_l)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \end{aligned} \tag{20・13}$$

によって導入する．β_k と ν_k が，（20・12）の系の解から $\langle H_k\rangle_l, \langle n_k\rangle_l$ によって表わされるとすると，このエントロピーは $\langle H_k\rangle_l, \langle n_k\rangle_l$ の関数とみなすことができる．そこで，（20・13）の変分をとると，（20・12）によって他の項が相殺されるので

$$\beta_{-k}=\frac{\partial S}{\partial\langle H_k\rangle_l}, \qquad \nu_{-k}=-\frac{\partial S}{\partial\langle n_k\rangle_l} \tag{20・14}$$

が得られる．

（20・12），（20・13）の等式は汎関数微分の関係式の形に書くことができる：

$$\begin{aligned} &\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l-\mu(\boldsymbol{x})\langle n(\boldsymbol{x})\rangle_l=-\left(\frac{\delta \ln Q_l}{\delta\beta(\boldsymbol{x})}\right)_{\mu(\boldsymbol{x})},\\ &\langle n(\boldsymbol{x})\rangle_l=\beta^{-1}(\boldsymbol{x})\left(\frac{\delta \ln Q_l}{\delta\mu(\boldsymbol{x})}\right)_{\beta(\boldsymbol{x})}, \end{aligned} \tag{20・14 a}$$

$$\beta(\boldsymbol{x})=\frac{\delta S}{\delta\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l},\qquad \mu(\boldsymbol{x})\beta(\boldsymbol{x})=-\frac{\delta S}{\delta\langle n(\boldsymbol{x})\rangle_l}. \tag{20・14 b}$$

熱力学関係式（20・12)-(20・14 b）は，普通の熱力学関係式（11・7),（11・24),（11・25）を非平衡の場合に一般化したものとみなすことができる．このことは，$\beta(\boldsymbol{x})=T(\boldsymbol{x})^{-1}$ が点 $\boldsymbol{x}$ における温度の逆数と解釈でき，$\mu(\boldsymbol{x})$が点 $\boldsymbol{x}$ の化学ポテンシャルと解釈できることを意味している．

状態和（あるいは統計積分）の役割を果たしているのは汎関数 $Q_l(\beta(\boldsymbol{x}),\mu(\boldsymbol{x}))$ [(20・5),（20・7)] で，エントロピーの役割を果たしているのは汎関数 $S(\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l,\ \langle n(\boldsymbol{x})\rangle_l)$ である．したがって，局所平衡状態に対して熱力学関数の役割を演じているのは，熱力学汎関数である．

局所平衡分布は，運動量と粒子数の密度の分布が一様でない l 成分の系に対して，容易に一般化することができる．この場合，エネルギー H_k と α 成分の粒子数 $n_k{}^\alpha$ の密度演算子のフーリエ係数の他に，運動量 $\boldsymbol{p}_k$ の密度演算子のフーリエ係数を使う必要がある：

$$\boldsymbol{p}_k=\int e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x},\qquad \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=\sum_\alpha m_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha(\boldsymbol{x}). \tag{20・15}$$

第2量子化の表示では，次のように書ける：

$$\boldsymbol{p}_k=\sum_{\alpha,\ q_\alpha}\hbar\left(\boldsymbol{q}_\alpha+\frac{\boldsymbol{k}}{2}\right)a^+_{q_\alpha}a_{q_\alpha+k}. \tag{20・15 a}$$

$\boldsymbol{k}=0$ とおいて，$H_0=H$，$n_0{}^\alpha=N_\alpha$，$\boldsymbol{p}_0=\boldsymbol{P}$ が得られる．ただし，N_α は α 成分の粒子数，$\boldsymbol{P}$ は全運動量である．これらの量は，すべて運動積分である．したがって，k が小さいとき，これらはゆるやかに変化する．このことは，保存則（19・30）が運動量表示で

$$\frac{\partial H_k}{\partial t}=-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_k^H,\qquad \frac{\partial \boldsymbol{p}_k}{\partial t}=-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}_k,\qquad \frac{\partial n_k^\alpha}{\partial t}=-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_k$$

の形になることから明らかである．ここに，上式の右辺は，いずれも小さいベクトル $\boldsymbol{k}$ を含んでいる．

出発点として演算子 H_k, n_k^α, $\boldsymbol{p}_k$ を選び，次の付加条件

$$\langle H_k\rangle=\text{const},\qquad \langle n_k^\alpha\rangle=\text{const},\qquad \langle \boldsymbol{p}_k\rangle=\text{const} \tag{20・16}$$

の下で，情報エントロピー（20・2）の極値から，（20・3）との類似により局所平衡状態の統計演算子を決める．このとき，

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp[-\sum_k(\beta_{-k}H_k-\sum_\alpha \nu_{-k}^\alpha n_k^\alpha-\boldsymbol{\gamma}_{-k}\cdot\boldsymbol{p}_k)] \tag{20・17}$$

あるいは

$$\rho_l = Q_l^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})\left[H(\boldsymbol{x})-\sum_\alpha\left(\mu_\alpha(\boldsymbol{x})\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})\right)n_\alpha(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \qquad (20\cdot 17\text{ a})$$

である．ただし，ここに

$$\left[\mu_\alpha(\boldsymbol{x})-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})\right]\beta(\boldsymbol{x})=\nu_\alpha(\boldsymbol{x})=\sum_k \nu_k^\alpha \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})},$$
$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\beta(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{\gamma}(\boldsymbol{x})=\sum_k \boldsymbol{\gamma}_k \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})} \qquad (20\cdot 17\text{b})$$

という記法を導入した．また

$$Q_l=\mathrm{tr}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})\left[H(\boldsymbol{x})-\sum_\alpha\left(\mu_\alpha(\boldsymbol{x})\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})\right)n_\alpha(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}$$

$$=\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_k\left(\beta_{-k}H_k-\sum_\alpha \nu_{-k}^\alpha n_k^\alpha-\boldsymbol{\gamma}_{-k}\cdot\boldsymbol{p}_k\right)\right] \qquad (20\cdot 17\text{ c})$$

は状態和，すなわち，パラメタ（20・17 b）の汎関数である．

式（20・17 a）で，$\beta(\boldsymbol{x})$ は温度の逆数，$\mu_\alpha(\boldsymbol{x})$ は α 成分の化学ポテンシャル，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ は質量速度である．

このようなパラメタの選び方の物理的意味は，容易に理解できる．ρ の対数平均はエントロピーを定める．液体の系全体の運動を消去するためには，液体要素とともに速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ で動く座標系を選ぶ必要がある．その座標系で，統計演算子

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})\left[H'(\boldsymbol{x})-\sum_\alpha\mu_\alpha(\boldsymbol{x})n_\alpha'(\boldsymbol{x})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \qquad (20\cdot 18)$$

を定める．ただし，$H'(\boldsymbol{x})$ と $n_\alpha'(\boldsymbol{x})=n_\alpha(\boldsymbol{x})$ は，運動系におけるエネルギー密度と，α 成分の粒子数密度である．

カノニカル変換（19・35）を使って実験室系に移す［ただし，その系では，エネルギー密度は $H(\boldsymbol{x})$，運動量密度は $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ である］：

$$H'(\boldsymbol{x})=H(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})+\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}\rho(\boldsymbol{x}),$$
$$\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})-\rho(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}), \qquad (20\cdot 18\text{ a})$$

ただし

$$\rho(\boldsymbol{x})=\sum_\alpha m_\alpha n_\alpha(\boldsymbol{x}) \qquad (20\cdot 18\text{ b})$$

は質量密度演算子である．

(20・18 a) を (20・18) に代入すると，(20・17 a) に移る．

質量速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ を関係式

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=\frac{\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\langle \rho(\boldsymbol{x})\rangle_l} \tag{20・19}$$

によって定める．上式より

$$\langle \boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})\rangle_l=\mathrm{tr}[\rho_l \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})]=0, \tag{20・19 a}$$

すなわち，運動系での平均運動量はゼロである．

(20・19) から，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ に関する $\ln Q_l$ の汎関数微分はゼロになる：

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})}=\beta(\boldsymbol{x})[\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l-\langle \rho(\boldsymbol{x})\rangle_l \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})]=0. \tag{20・19 b}$$

流体力学的速度 $\boldsymbol{v}_\alpha(\boldsymbol{x})$ と温度 $T_\alpha(\boldsymbol{x})=\beta_\alpha{}^{-1}(\boldsymbol{x})$ の平均が，成分が異なると互いに異なるものと考えれば，そういう温度と速度が成分に依存する局所平衡状態の統計演算子は

$$\rho_l=Q_l{}^{-1}\exp\left\{-\sum_\alpha\int \beta_\alpha(\boldsymbol{x})[H_\alpha'(\boldsymbol{x})-\mu_\alpha(\boldsymbol{x})n_\alpha'(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \tag{20・20}$$

の形で定義される．ここで，各成分ごとに，速度 $\boldsymbol{v}_\alpha(\boldsymbol{x})$ で動く独自の運動座標系を選ぶ．この場合，実験室系に移すと，統計演算子は

$$\rho_l=Q_l{}^{-1}\exp\left\{-\sum_\alpha\int\beta_\alpha(\boldsymbol{x})\left[H_\alpha(\boldsymbol{x})\right.\right.$$
$$\left.\left.-\left(\mu_\alpha(\boldsymbol{x})-\frac{m_\alpha}{2}v_\alpha{}^2(\boldsymbol{x})\right)n_\alpha(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}_\alpha(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}_\alpha(\boldsymbol{x})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \tag{20・20 a}$$

の形に書ける．このとき，

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta \boldsymbol{v}_\alpha(\boldsymbol{x})}=\beta_\alpha(\boldsymbol{x})[\langle \boldsymbol{p}_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l-\langle \rho_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l \boldsymbol{v}_\alpha(\boldsymbol{x})]=0$$
$$(\rho_\alpha(\boldsymbol{x})=m_\alpha n_\alpha(\boldsymbol{x})) \tag{20・20 b}$$

である．

分子が球形でなければ，衝突のさいの角運動量の授受を考慮しなければならない．前に流体力学運動の平均速度を導入したのと同様に，回転運動の平均角速度 $\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{x})$ を導入することができる．そのためには，まず，与えられた点のまわりに回転する粒子の平均回転速度に等しい角速度 $\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{x})$ で回転する局所的な系における統計演算子を定義することが必要である．この系では，粒子の組織的回転は，座標系の運動によって相殺される（文献41参照）．固有の回転運動量をもつ分子からなる系の分布関数と流体力学的方程式は，Grad[73] と Curtiss[74] によって研究された．Curtiss は，ボルツマンの運動方程式とチャップマン-エンスコクの定理を，中心対称性をもたない分子の場合に一般化した．

ρ_l を使った平均値の計算はたいへん複雑であるが，局所近似ではパラメタ $\beta(\boldsymbol{x})$, $\mu_\alpha(\boldsymbol{x})$ が $H(\boldsymbol{x})$, $n(\boldsymbol{x})$ の相関距離の程度の大きさであまり変化しないならば，平均値の計算の主要項は非常に単純である．その主要項は，

$$\langle A\rangle_l=(\langle A\rangle_0)_{\beta=\beta(\boldsymbol{x}),\cdots,\mu_\alpha=\mu_\alpha(\boldsymbol{x})}$$

に等しい．すなわち，まず平衡系で平均値をとっておいて，その平衡系の値を場所に依存する値で置き換える．この関係は，摂動展開項の中の適当な項を選んで和をとることによって証明される．

20・2 熱力学的等式

一様でない系の熱力学的等式は，状態和（20・17 c）を変分することによって得られる：

$$Q_l=\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x})P_m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right], \tag{20・17 d}$$

ただし，局所パラメタ $F_m(\boldsymbol{x})$ は，次のように定義されている：

$$\begin{aligned} &F_0(\boldsymbol{x})=\beta(\boldsymbol{x}), && P_0(\boldsymbol{x})=H(\boldsymbol{x}),\\ &F_1(\boldsymbol{x})=-\beta(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}), && P_1(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}),\\ &F_{\alpha+1}(\boldsymbol{x})=-\beta(\boldsymbol{x})\left(\mu_\alpha(\boldsymbol{x})-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})\right), && P_{\alpha+1}(\boldsymbol{x})=n_\alpha(\boldsymbol{x}) \end{aligned} \tag{20・17 e}$$

$$(\alpha=1,\ 2,\ \cdots).$$

これより，

$$\frac{\delta\ln Q_l}{\delta F_m(\boldsymbol{x})}=-\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l \tag{20・21}$$

あるいは，もっと明確な形で，

$$\begin{aligned} -\frac{\delta\ln Q_l}{\delta\beta(\boldsymbol{x})}&=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l-\sum_\alpha\mu_\alpha(\boldsymbol{x})\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l,\\ \frac{\delta\ln Q_l}{\delta\mu_\alpha(\boldsymbol{x})}&=\beta(\boldsymbol{x})\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l,\\ \frac{\delta\ln Q_l}{\delta\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})}&=0, \end{aligned} \tag{20・21 a}$$

ここで，$H'(\boldsymbol{x})$ は，運動系のエネルギー密度である．

関係式（20・21 a）は，統計平衡の場合に成り立つ熱力学的等式（11・25）を自然な形で一般化した式である．

汎関数微分の関係式（20・21 a）から，$\ln Q_l$ の変分に対して

$$\delta \ln Q_l = \int [-(\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l - \sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l)\delta\beta(\boldsymbol{x}) + \beta(\boldsymbol{x})\sum_\alpha \langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l \delta\mu_\alpha(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (20\cdot 21\,\mathrm{b})$$

が得られる．そこで

$$\ln Q_l = -\int \beta(\boldsymbol{x})\Omega(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (20\cdot 21\,\mathrm{c})$$

と表示すると，

$$\int\{\delta(\beta(\boldsymbol{x})\Omega(\boldsymbol{x})) - [\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l - \sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l]\delta\beta(\boldsymbol{x}) + \beta(\boldsymbol{x})\sum_\alpha \langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l \delta\mu_\alpha(\boldsymbol{x})\}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$$

が得られる．これから，体積が任意であるから

$$\delta(\beta(\boldsymbol{x})\Omega(\boldsymbol{x})) = \langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l\,\delta\beta(\boldsymbol{x}) - \sum_\alpha \langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l\,\delta(\beta(\boldsymbol{x})\mu_\alpha(\boldsymbol{x})) \qquad (20\cdot 22)$$

が導かれる．式（20・22）は**ギブス-デュエムの関係**とよばれる．

エントロピー密度 $S(\boldsymbol{x})$ を（11・24）に類似な関係式

$$\beta^{-1}(\boldsymbol{x})S(\boldsymbol{x}) = \langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l - \sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l - \Omega(\boldsymbol{x}) \qquad (20\cdot 23)$$

によって導入し，熱力学的等式（20・22）を

$$-\delta\Omega(\boldsymbol{x}) = S(\boldsymbol{x})\delta\beta^{-1}(\boldsymbol{x}) + \sum_\alpha \langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l \delta\mu_\alpha(\boldsymbol{x}) \qquad (20\cdot 24)$$

あるいは

$$\beta^{-1}(\boldsymbol{x})\delta S(\boldsymbol{x}) = \delta\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l - \sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})\delta\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l \qquad (20\cdot 24\,\mathrm{a})$$

の形に書き換える．単位質量あたりに換算した量，すなわち，

$$s(\boldsymbol{x}) = \frac{S(\boldsymbol{x})}{\langle \rho(\boldsymbol{x})\rangle_l} \qquad (20\cdot 23\,\mathrm{a})$$

（単位質量のエントロピー）と，

$$u(\boldsymbol{x}) = \frac{\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\langle \rho(\boldsymbol{x})\rangle_l} \qquad (20\cdot 23\,\mathrm{b})$$

（運動系の中の単位質量のエネルギー），および

$$c_\alpha(\boldsymbol{x}) = \frac{m_\alpha\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\langle \rho(\boldsymbol{x})\rangle_l} \qquad (20\cdot 23\,\mathrm{c})$$

（成分 α の粒子の相対的質量濃度）を導入する．すると，熱力学的等式（20・24 a）はもっと見慣れた形になる：

$$T(\boldsymbol{x})\delta s(\boldsymbol{x}) = \delta u(\boldsymbol{x}) + p(\boldsymbol{x})\delta v(\boldsymbol{x}) - \sum_\alpha \frac{\mu_\alpha(\boldsymbol{x})}{m_\alpha}\delta c_\alpha(\boldsymbol{x}) \qquad (20\cdot 24\,\mathrm{b})$$

ここで

$$v(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l} \tag{20・24 c}$$

は，単位質量の比体積であり，また

$$p(\boldsymbol{x})=-\Omega(\boldsymbol{x})=T(\boldsymbol{x})S(\boldsymbol{x})-\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle+\sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l \tag{20・24 d}$$

は圧力である．

熱力学的等式（20・24 b）は等式（5・8）に類似しており，（20・24 d）は平衡熱力学の関係式（3・34），（5・27）に類似している．

これまで，重心と一緒に速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ で動く運動系の量の変分をみてきた．したがって，（20・24 b）は全微分の形に書き換えられる：

$$T(\boldsymbol{x})\frac{\mathrm{d}s(\boldsymbol{x})}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}u(\boldsymbol{x})}{\mathrm{d}t}+p(\boldsymbol{x})\frac{\mathrm{d}v(\boldsymbol{x})}{\mathrm{d}t}-\sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})\frac{\mathrm{d}c_\alpha(\boldsymbol{x})}{\mathrm{d}t} \tag{20・24 e}$$

ここで，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial}{\partial t}+\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\nabla.$$

関係式（20・24 e）は，非平衡熱力学では，通常局所平衡の仮説の表現として仮定されている[27]．

20・3 局所平衡集団のゆらぎ[3]

局所平衡分布（20・17 a）を使えば，エネルギー，粒子数，および運動量の各密度のゆらぎを，これらの物理量の密度の平均値の局所パラメタ $\beta(\boldsymbol{x})$, $\mu_\alpha(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ に関する変分で表わすことができる．このことは，6節と12節で，ギブスのグランド集団の力学的量のゆらぎが，それらの対応するパラメタに関する平均値の微分で表わされたのと同様である．

任意の演算子 $A(\boldsymbol{x})$ の平均値の $\beta(\boldsymbol{x})$, $\mu_\alpha(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ に関する変分を計算すると，次のようになる：

$$\langle A(\boldsymbol{x})\rangle_l=Q_l^{-1}\mathrm{tr}\left\{\exp\left[-\int\beta(\boldsymbol{x})\tilde{H}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]A(\boldsymbol{x})\right\}, \tag{20・25}$$

ただし，

$$\begin{aligned}\tilde{H}(\boldsymbol{x})&=H(\boldsymbol{x})-\sum_\alpha\left[\left(\mu_\alpha(\boldsymbol{x})-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})\right)n_\alpha(\boldsymbol{x})\right]-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\\&=H'(\boldsymbol{x})-\sum_\alpha \mu_\alpha(\boldsymbol{x})n_\alpha(\boldsymbol{x}).\end{aligned} \tag{20・25 a}$$

任意の演算子に対して指数関数の変分が (12・13) に等しいことに注意して, Q_l の変分が (20・21) の熱力学関係式を与えることを考慮すると, 次式が得られる:

$$\frac{\delta\langle A(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta\beta(\boldsymbol{x}')}=-(A(\boldsymbol{x}),\ \tilde{H}(\boldsymbol{x}')),$$

$$\frac{\delta\langle A(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta\mu_\alpha(\boldsymbol{x}')}=\beta(\boldsymbol{x}')(A(\boldsymbol{x}),\ n_\alpha(\boldsymbol{x}')), \tag{20・26}$$

$$\frac{\delta\langle A(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}')}=\beta(\boldsymbol{x}')(A(\boldsymbol{x}),\ \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}')-\rho(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}')),$$

ここに, 次の量子的相関関数の表示法を導入した:

$$(A(\boldsymbol{x}),\ B(\boldsymbol{x}'))=\int_0^1\langle(A(\boldsymbol{x})-\langle A(\boldsymbol{x})\rangle_l)(B(\boldsymbol{x}',\ i\tau)-\langle B(\boldsymbol{x}')\rangle_l)\rangle_l\,\mathrm{d}\tau \tag{20・26 a}$$

$$B(i\tau)=\exp\left[-\tau\int\beta(\boldsymbol{x})\tilde{H}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]B\exp\left[\tau\int\beta(\boldsymbol{x})\tilde{H}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]. \tag{20・26 b}$$

(20・26 a), (20・26 b) の表示法は, 前に 12 節で用いた表示法 (12・18), (12・16) に類似している. 古典力学の極限的な場合, 量子的相関関数 (20・26 a) は古典的相関関数に移る:

$$(A(\boldsymbol{x}),\ B(\boldsymbol{x}'))=\langle(A(\boldsymbol{x})-\langle A(\boldsymbol{x})\rangle_l)(B(\boldsymbol{x}')-\langle B(\boldsymbol{x}')\rangle_l)\rangle_l. \tag{20・26 c}$$

(20・26) から, エネルギー, 粒子数, および運動量の各密度のゆらぎを求める:

$$\frac{-\delta\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta\beta(\boldsymbol{x}')}=(H(\boldsymbol{x}),\ \tilde{H}(\boldsymbol{x}')),$$

$$\frac{\delta\langle n_\alpha(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta\mu_\beta(\boldsymbol{x}')}=\beta(\boldsymbol{x}')(n_\alpha(\boldsymbol{x}),\ n_\beta(\boldsymbol{x}')), \tag{20・27}$$

$$\frac{\delta\langle\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}')}=\beta(\boldsymbol{x}')(\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}),\ \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}')-\rho(\boldsymbol{x}')\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}')).$$

同様に, 他の汎関数微分も相関関数によって表わすことができる.

非平衡集団として, 状態が $H(\boldsymbol{x})$, $n_\alpha(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ によるだけでなく, 一般に, 運動積分の密度ではない量 $\xi_k(\boldsymbol{x})$ によって定められるような, もっと一般的な場合を考える. この場合, 局所平衡状態に関する平均 $\langle\xi_k(\boldsymbol{x})\rangle_l$ に等しい $\xi_k(\boldsymbol{x})$ の平均値を与えるような統計演算子をつくることができる.

$\langle\xi_k(\boldsymbol{x})\rangle$ を与えて, 情報エントロピー (20・2) を最大にするような統計演算子は次のようになる:

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})\left[H(\boldsymbol{x})-\sum_\alpha\left(\mu_\alpha(\boldsymbol{x})-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})n_\alpha(\boldsymbol{x})\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})+\sum_k a_k(\boldsymbol{x})\xi_k(\boldsymbol{x})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}, \tag{20・28}$$

ただし，$a_k(\boldsymbol{x})$ は $\langle\xi_k(\boldsymbol{x})\rangle_l\neq0$ にするような補助的な場である．状態（20・28）に対応する平均値 $\langle\xi_k(\boldsymbol{x})\rangle$ は，

$$\langle\xi_k(\boldsymbol{x})\rangle_l=-\frac{1}{\beta(\boldsymbol{x})}\frac{\delta\ln Q_l}{\delta a_k(\boldsymbol{x})} \tag{20・29}$$

に等しい．ここに，式（20・29）において，汎関数微分は $\beta(\boldsymbol{x})$, $\mu_\alpha(\boldsymbol{x})$ と $\boldsymbol{k}'\neq\boldsymbol{k}$ の他の $a_{k'}(\boldsymbol{x})$ を一定にして行なう．

統計演算子（20・28）は，もっと対称的な形で書くと便利である：

$$\rho=\exp\left\{-\Phi[F_0(\boldsymbol{x}),\cdots,F_n(\boldsymbol{x})]-\sum_{i=0}^{n}\int F_i(\boldsymbol{x})P_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}, \tag{20・30}$$

ただし，

$$\begin{aligned}
&F_0(\boldsymbol{x})=\beta(\boldsymbol{x}), && P_0(\boldsymbol{x})=H(\boldsymbol{x}),\\
&F_1(\boldsymbol{x})=-\beta(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}), && P_1(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}),\\
&F_{\alpha+1}(\boldsymbol{x})=-\beta(\boldsymbol{x})\left[\mu_\alpha(\boldsymbol{x})-\frac{m_\alpha}{2}v^2(\boldsymbol{x})\right], && P_{\alpha+1}(\boldsymbol{x})=n_\alpha(\boldsymbol{x}),\\
&F_i(\boldsymbol{x})=\beta(\boldsymbol{x})a_i(\boldsymbol{x}), && P_i(\boldsymbol{x})=\xi_i(\boldsymbol{x})
\end{aligned} \tag{20・30 a}$$

$$(\alpha=1,2,\cdots,l;\ i=l+1,\cdots,n)$$

$$\Phi[F_0(\boldsymbol{x}),\cdots,F_n(\boldsymbol{x})]=\ln Q \tag{20・30 b}$$

は，マシュー-プランクの汎関数である．

6 節と 12 節において，すでに，ゆらぎの理論でマシュー-プランクの関数（6・4），（12・7）を使うと非常に便利であることを知ったが マシュー-プランクの汎関数（20・30 b）も空間的に一様でない系におけるゆらぎの研究に非常に便利であることがわかる[3]．

統計演算子（20・30）を

$$\rho=\exp\left\{-S-\sum_{i=0}^{n}\int F_i(\boldsymbol{x})[P_i(\boldsymbol{x})-\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \tag{20・31}$$

と書く．ただし，

$$S=\Phi+\sum_{i=0}^{n}\int F_i(\boldsymbol{x})\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{20・31 a}$$

は $\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l$ の汎関数とみなされるエントロピーである．関係式（20・31 a）は，熱力学関数のルジャンドル変換（3・10 b）に類似の熱力学的汎関数の式である．

（20・30）の統計演算子の規格化条件から

$$\Phi=\ln\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_{i=0}^{n}\int F_i(\boldsymbol{x})P_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \tag{20・32}$$

となる．これを $F_i(\boldsymbol{x})$ で変分すると，熱力学的等式

$$\frac{\delta\Phi}{\delta F_i(\boldsymbol{x})}=-\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l \qquad (i=0,\ 1,\ \cdots,\ n) \tag{20・33}$$

が得られる．

同様にして，統計演算子（20・31）の規格化条件から

$$S=\ln \mathrm{tr}\exp\left[-\sum_{i=0}^{n}\int F_i(\boldsymbol{x})[P_i(\boldsymbol{x})-\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \tag{20・34}$$

となる．これを $\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l$ で変分すると，次の熱力学的等式が得られる：

$$\frac{\delta S}{\delta\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l}=F_i(\boldsymbol{x}). \tag{20・35}$$

ゆらぎを平均値 $\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l$ の $F_m(\boldsymbol{x})$ に関する変分で表わすと，次のようになる：

$$\delta\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l=\mathrm{tr}[P_i(\boldsymbol{x})\delta\rho].$$

（20・30），（12・13），（20・33）を用いて，変分 $\delta\rho$ として

$$\delta\rho=-\sum_{i=0}^{n}\int_0^1\int \mathrm{e}^{-A\tau}[P_i(\boldsymbol{x}')-\langle P_i(\boldsymbol{x}')\rangle_l]\mathrm{e}^{A\tau}\mathrm{e}^{-A}\delta F_i(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

が得られる．ここで，A は次の量を

$$A=\Phi+\sum_i\int F_i(\boldsymbol{x})P_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{20・36}$$

表わす．したがって，

$$\delta\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l=-\sum_m\int(P_i(\boldsymbol{x}),\ P_m(\boldsymbol{x}'))\delta F_m(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{20・37}$$

ただし，$(\cdots,\ \cdots)$ は次のように定義されたカノニカル相関である：

$$(P_i(\boldsymbol{x}),\ P_m(\boldsymbol{x}'))=\int_0^1\langle P_i(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-A\tau}[P_m(\boldsymbol{x}')-\langle P_m(\boldsymbol{x}')\rangle_l]\mathrm{e}^{A\tau}\rangle_l\mathrm{d}\tau. \tag{20・37 a}$$

（20・37）より，量子的相関関数（またはカノニカル相関）（20・37 a）は，$\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l$ の $F_m(\boldsymbol{x}')$ に関する汎関数微分で表わされる：

$$\frac{\delta\langle P_i(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\delta F_m(\boldsymbol{x}')}=-(P_i(\boldsymbol{x}),\ P_m(\boldsymbol{x}')). \tag{20・37 b}$$

6 節で平衡な場合について述べたアインシュタインのゆらぎの熱力学的理論[75,76]を，文献 3 にしたがって局所平衡状態に一般化する．局所平衡分布（20・30）に対して，巨視的汎関数，あるいは関数（6・11）と類似な巨視的分布関数を導入することができる．

変数 $P_i(\boldsymbol{x})$ のフーリエ成分 $P_{\boldsymbol{k}}{}^i$

$$P_{\boldsymbol{k}}{}^i=\int P_i(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad F_i{}^{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{V}\int F_i(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{20・38}$$

$$(i=0,\ 1,\ \cdots,\ n)$$

に対して，巨視的分布関数 W を導入する．この関数は，パラメタ $\cdots P_k^0 \cdots P_k^n \cdots$ が，点 $\cdots P_k^0 \cdots P_k^n \cdots$ の近傍 $\cdots \Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n \cdots$ の領域に存在する確率を与える：

$$W\Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n = \Omega \Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n \exp\left(-\Phi - \sum_{k,i} F_i^{-k} P_k^i\right)$$

$$= \Omega \Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n \exp\left[-\Phi - \sum_i \int F_i(\boldsymbol{x}) P_i(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right], \qquad (20 \cdot 39)$$

ここでは，P_k^i は演算子ではなく普通の関数としてよいが，演算子の場合と同じ記号を用いた．

量 $\Omega \Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n$ は，領域 $\cdots \Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n \cdots$ にある微視的状態の数を意味する．パラメタ $\cdots P_k^0 \cdots P_k^n \cdots$ を領域 $\cdots \Delta P_k^0 \cdots \Delta P_k^n \cdots$ に指定したときのミクロカノニカル集団のエントロピー s によって，これは次のように評価される：

$$s = \ln \frac{\Omega}{\Omega_0}, \qquad (20 \cdot 40)$$

ここに，Ω_0 はさしあたり重要でない定数で，後に W の規格化条件から決める．

(20・40)，(20・34) を考慮して，巨視的分布関数 (20・39) を次の形に書き直す：

$$W = \Omega_0 \exp\left[-\Phi + s - \sum_i \int F_i(\boldsymbol{x}) P_i(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]$$

$$= \Omega_0 \exp\left[s - S - \sum_i \int F_i(\boldsymbol{x}) [P_i(\boldsymbol{x}) - \langle P_i(\boldsymbol{x}) \rangle_l] \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right], \qquad (20 \cdot 39\,\mathrm{a})$$

ただし，S は局所平衡のグランドカノニカル集団 (20・31 a) のエントロピーである．

13 節で証明された統計集団の等価性の結果から，局所平衡グランドカノニカル集団のエントロピーは，$P_k^0 \cdots P_k^n$ の局所平衡ミクロカノニカル集団のエントロピーと同様に，$\langle P_k^0 \rangle, \cdots, \langle P_k^n \rangle$ の関数である．すなわち，S と s は同種の関数であるが変数だけが異なる．したがって，$s-S$ は，$\Delta P_i(\boldsymbol{x}) = P_i(\boldsymbol{x}) - \langle P_i(\boldsymbol{x}) \rangle_l$ に関する汎関数列で展開し，ゆらぎが小さいことから 2 次の項までに限ってよい：

$$s - S = \sum_i \int F_i(\boldsymbol{x}) \Delta P_i(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,m} \iint \frac{\delta^2 S}{\delta \langle P_i(\boldsymbol{x}_1) \rangle_l \delta \langle P_m(\boldsymbol{x}_2) \rangle_l} \Delta P_i(\boldsymbol{x}_1) \Delta P_m(\boldsymbol{x}_2) \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2. \qquad (20 \cdot 41)$$

(20・41) を (20・39 a) に代入し，線形の項が打ち消し合うことを考慮すると，

$$W = A \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{i,m} \iint \frac{\delta^2 S}{\delta \langle P_i(\boldsymbol{x}_1) \rangle_l \delta \langle P_m(\boldsymbol{x}_2) \rangle_l} \Delta P_i(\boldsymbol{x}_1) \Delta P_m(\boldsymbol{x}_2) \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\right], \qquad (20 \cdot 42)$$

あるいは，

$$W=A\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i,m}\iint f_{im}(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2)\varDelta P_i(\boldsymbol{x}_1)\varDelta P_m(\boldsymbol{x}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\right] \tag{20・42 a}$$

が得られる．ただし，

$$f_{im}(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2)=-\frac{\delta^2 S}{\delta\langle P_i(\boldsymbol{x}_1)\rangle_l\delta\langle P_m(\boldsymbol{x}_2)\rangle_l} \tag{20・42 b}$$

は，空間におけるゆらぎの相関を表わす関数で，これについては以下で検討する．

公式（20・41)-(20・42 b）は，公式（6・14)-(6・17 a）を直接一般化した式である．

パラメタ $F_i(\boldsymbol{x})$ と量 $P_i(\boldsymbol{x})$ をフーリエ表示（20・38）で表わすと，特に簡単なゆらぎの関係式が得られる．このとき，

$$\rho=\exp\left(-\varPhi-\sum_{i,k}F_i^{-k}P_k^i\right) \tag{20・43}$$

である．

エントロピー（20・31 a）は，ここではもはや汎関数でなく，フーリエ成分 $\langle P_k^i\rangle$ の関数である．

汎関数微分の熱力学的等式（20・33）のかわりに，普通の微分の関係式が得られる：

$$\frac{\partial\varPhi}{\partial F_i^{-k}}=-\langle P_k^i\rangle_l. \tag{20・44}$$

量子的相関関数に対して，(20・33)，(20・37 b）に類似した表式

$$(P_{k_1}^i,\ P_{k_2}^m)=-\frac{\partial\langle P_{k_1}^i\rangle_l}{\partial F_m^{-k_2}}=-\frac{\partial\langle P_{k_2}^m\rangle_l}{\partial F_i^{-k_1}} \tag{20・44 a}$$

が得られる．

フーリエ表示の巨視的分布関数（20・42）は

$$W=A\exp\left(\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,m\\k_1,k_2}}\frac{\partial^2 S}{\partial\langle P_{k_1}^i\rangle_l\partial\langle P_{k_2}^m\rangle_l}\varDelta P_{k_1}^i\varDelta P_{k_2}^m\right) \tag{20・45}$$

の形になる．ただし，$\varDelta P_k^i=P_k^i-\langle P_k^i\rangle_l$ である． P_k^i は前と同様力学変数でなく， 普通の変数とみなす．このように，フーリエ成分 P_k^i に対して，ガウス分布（20・45）は近似的に成り立つ．

（20・45）の指数関数の肩は，相関関数で表わすことができる．実際に，

$$\frac{\partial S}{\partial\langle P_k^i\rangle_l}=F_i^{-k} \tag{20・45 a}$$

で，S はエントロピー（20・31 a）である．したがって，

$$-\sum_{m',k_2'}\frac{\partial^2\varPhi}{\partial F_i^{-k_1}\partial F_{m'}^{-k_2'}}\frac{\partial^2 S}{\partial\langle P_{k_2'}^{m'}\rangle_l\partial\langle P_{k_2}^m\rangle_l}$$

$$=\sum_{m',k_2'}\frac{\partial\langle P^i_{k_1}\rangle_l}{\partial F_{m'}{}^{,-k_2'}}\frac{\partial F_{m'}{}^{,-k_2'}}{\partial\langle P^m_{k_2}\rangle_l}=\frac{\partial\langle P^i_{k_1}\rangle_l}{\partial\langle P_{k_2}{}^m\rangle_l}=\delta^{im}_{k_1k_2} \qquad (20\cdot45\,\mathrm{b})$$

は (6・24) に類似である．こうして，Φ と S の2次導関数の行列は，互いに相反関係にある．

式 (20・45) はフーリエ成分 (20・38) の相関を表わし，したがって相異なる点のゆらぎの関係を表わしている．フーリエ係数 $P_k{}^i$ と $P_{-k}{}^m=P_k{}^{m*}$ の間だけの相関を考慮すれば，すなわち，状態がほとんど空間的に一様であることを利用すれば，(20・45) は近似的に次の形で表わせる：

$$W=A\exp\left(-\frac{1}{2V}\sum_{i,m,k}f_k{}^{im}\Delta P_k{}^i\Delta P^m_{-k}\right) \qquad (20\cdot46)$$

ただし，

$$f_k{}^{im}=\int f_{im}(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{k})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=-V\frac{\partial^2S}{\partial\langle P_k{}^i\rangle_l\partial\langle P^m_{-k}\rangle_l},\qquad f_k{}^{im}=f^{mi}_{-k}. \qquad (20\cdot46\,\mathrm{a})$$

この空間的相関の効果は，臨界点近傍のゆらぎの理論の基礎となっている (Ornstein と Zernike[77])．この理論は，Klein，Tisza の研究でさらに発展した[78]．これについては文献3にしたがって次の項で考える．

20・4 臨界的ゆらぎ[3]

確率分布関数 (20・45)，(20・46) を使うと，ゆらぎが急激に増す臨界点近傍のゆらぎを調べることができる．

はじめに，いくつかの正確なゆらぎの関係式を調べる．

分布関数 (20・45) は，要素 i, m をもつ行列の積の，縮約の指数関数で書くと便利である：

$$W=A\exp\left(-\frac{1}{2V}\sum_{k_1,k_2}f_{k_1k_2}:\ \Delta P_{k_1}\Delta P_{-k_2}\right), \qquad (20\cdot47)$$

ただし，$f_{k_1k_2}$ は，要素

$$f^{im}_{k_1k_2}=\frac{1}{V}\int f_{im}(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2)\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{x}_1)+i(\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{x}_2)}\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2=-V\frac{\partial^2S}{\partial\langle P^i_{k_1}\rangle_l\partial\langle P^m_{-k_2}\rangle_l} \qquad (20\cdot47\,\mathrm{a})$$

をもつ行列で，ΔP_k は成分 $\Delta P_k{}^i$ をもつベクトル，記号：は行列の積の縮約を意味する．座標表示で，関数 (20・47) は

$$W=A\exp\left[-\frac{1}{2}\int f(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2):\ \Delta P(\boldsymbol{x}_1)\Delta P(\boldsymbol{x}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\right] \qquad (20\cdot47\,\mathrm{b})$$

の形になる．分布関数 (20・47) は，もっと簡単な形に書くことができる：

$$W = A\exp\left(-\frac{1}{2V}f : \Delta P\Delta P^*\right), \tag{20・47 c}$$

ただし，f は要素 $f^{im}_{k_1k_2}$ をもつ行列，ΔP は要素 $\Delta P_k{}^i$ をもつ行列，記号：は i, m, k_1, k_2 のすべての添字に関する総和を意味する．

ガウス分布関数を使って計算されたゆらぎは，よく知られているように［式(6・22)参照］，f の逆行列

$$g = \frac{1}{V}\langle\Delta P\Delta P^*\rangle = f^{-1}, \tag{20・48}$$

すなわち，もっとあらわに表わすと，次の関係

$$\sum_{k_1} f_{kk_1}g_{k_1k'} = \delta_{kk'} \tag{20・48 a}$$

を満たす行列 g で表わされる．ただし，$\delta_{kk'}$ はクロネッカーの記号である．(20・48 a) の左辺は，i, m 以外の添字に関する縮約をとるものとする．右辺は，添字 i, m に関する単位行列を表わしている．ただし，上式では添字 i, m は省かれている．したがって，(20・48 a) は (20・45 b) に一致する．

$\boldsymbol{x}$ 表示の方程式 (20・48 a) は積分方程式である：

$$\int f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_1)g(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 = \delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'), \tag{20・49}$$

ただし，

$$g(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}') = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2}\exp[i(\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{x}_1) - i(\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{x}')]g_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2} = (P(\boldsymbol{x}_1), P(\boldsymbol{x}')) \tag{20・49 a}$$

である．

f と g が，それぞれ，二つの変数が一致したとき δ 関数型の異常性（相関関数のこのような異常性は，ゆらぎの理論でよく知られているが）をもてば，方程式 (20・49) は満たされる．したがって，この方程式は，δ 関数型の異常性を分離すると便利である．f と g のかわりに δ 関数型の異常性をもたない関数 f_1, g_1 を導入する：

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_1) &= A(\boldsymbol{x})[\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1) - f_1(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_1)], \\ g(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}') &= A_1(\boldsymbol{x}')[\delta(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}') + g_1(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}')]. \end{aligned} \tag{20・50}$$

第2式を，点 $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}_1$ 近傍の小さい体積 ΔV にわたって2回積分して，$A_1(\boldsymbol{x})$ を求める．そのとき，ΔV の大きさは，g_1 からの寄与を無視できるように選ぶ．すると，

$$\left\langle\int_{\Delta V}\Delta P(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\int_{\Delta V}\Delta P(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\right\rangle = \int_{\Delta V}A_1(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

となり，これに平均値の定理を適用して

$$A_1(\boldsymbol{x})=(\varDelta V^{-1})\left\langle\int_{\varDelta V}\varDelta P(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\int_{\varDelta V}\varDelta P(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\rangle$$

が得られる．体積 $\varDelta V$ として，1粒子あたりの体積 $\varDelta V=\langle n(\boldsymbol{x})\rangle^{-1}$ を選ぶことができる．このとき，$\varDelta V$ が小さいという条件は，明らかに満たされる．

(20・50) を (20・49) に代入すると，g に対する積分方程式が得られる：

$$g_1(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=f_1(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')+\int f_1(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}_1)g_1(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1,$$

$$A(\boldsymbol{x})A_1(\boldsymbol{x})=1. \qquad (20\cdot51)$$

これは，不均一な場合のオルンシュタインーゼルニケの積分方程式である[3]．関数 f_1 は，ふつう，直接相関関数とよばれる．関数 g_1 は $\boldsymbol{x}_1$, $\boldsymbol{x}'$ に関する2重積分によって，(20・50) の第2式から得られる規格化条件を満たす：

$$\iint A_1(\boldsymbol{x}')g_1(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}'=\langle\varDelta P\varDelta P\rangle-\int A_1(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad (20\cdot51\,\mathrm{a})$$

ここに，

$$\varDelta P=\int\varDelta P(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x},\qquad \langle\varDelta P\varDelta P\rangle=-\frac{\partial\langle P\rangle}{\partial\bar{F}},\qquad \bar{F}=\frac{1}{V}\int F(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

系が一様な場合，f_1, g_1 は独立変数の差のみに依存し，方程式 (20・51) は通常のオルンシュタインーゼルニケの方程式[77-79]に移る：

$$g_1(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')=f_1(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')+\int f_1(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1)g_1(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1. \qquad (20\cdot52)$$

これは，さらに，規格化条件

$$\int g_1(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=-\frac{1}{V}\frac{\partial\langle P\rangle}{\partial\bar{F}}\frac{1}{A}-1 \qquad (20\cdot52\,\mathrm{a})$$

を伴う．

空間的に一様な場合は，(20・46) から直接出発して調べられる：

$$W=A\exp\left(-\frac{1}{2V}\sum_{k}f_k:\ \varDelta P_k\varDelta P_k{}^*\right), \qquad (20\cdot53)$$

ここに，f_k は要素 $f_k{}^{im}$ をもつ行列で

$$f_k=\int f(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=-V\frac{\partial^2 S}{\partial\langle P_k\rangle_l\langle\partial P_k{}^*\rangle_l}=f_{kk} \qquad (20\cdot53\,\mathrm{a})$$

である．(20・48 a) のかわりに，次の非常に簡単な関係式が成り立つ：

$$f_k g_{-k}=1. \qquad (20\cdot54)$$

これは，積分方程式

$$\int f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_1)g(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1=\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \qquad (20\cdot 54\,\mathrm{a})$$

に等価である．この方程式から特異性を除くと，再び通常のオルンシュタイン-ゼルニケの方程式に帰着する．

さて，オルンシュタイン-ゼルニケの方程式の解を考えよう．式（20・52）を解くとき，関数 $f(\boldsymbol{x})$ は，偶数次のモーメント $\int \boldsymbol{x}^{2n}f(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ が有限になる程度に，距離とともに急速に減少するものと仮定する．ただし，奇数次のモーメントは，空間的等方性のためゼロになる．関数 $g(\boldsymbol{x})$ を2次の項までに限ってテーラー級数に展開し，積分方程式を微分方程式に帰着させる[79,237,238]．（20・53）の f_k を k^2 に関して級数展開し，数項だけに限ると，もっと簡単に同じ結果が得られる．それを以下で行なう．

空間的に一様な場合，距離 $|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|$ が大きいときのゆらぎの相関関数

$$\langle \Delta P_i(\boldsymbol{x})\Delta P_m(\boldsymbol{x}')\rangle$$

のふるまいを調べる．そのために，$f_k{}^{im}$（20・53 a）を k^4（k^4 を含めて）の項まで k^2 のべきで級数展開する．小さい $\boldsymbol{k}$ に関する展開は，$|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|$ が大きいときの相関関数のふるまいを調べることを意味する．$\boldsymbol{k}$ の奇数べきの係数は空間的等方性のためゼロになるので

$$f_k{}^{im}=a_{im}+b_{im}k^2+c_{im}k^4, \qquad (20\cdot 55)$$

ただし，

$$a_{im}=\int f_{im}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad b_{im}=-\frac{1}{3!}\int f_{im}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{x}^2\mathrm{d}\boldsymbol{x},$$
$$c_{im}=\frac{1}{5!}\int f_{im}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{x}^4\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \qquad (20\cdot 55\,\mathrm{a})$$

このとき，積分（20・55 a）は収束する．すなわち，$f_{im}(\boldsymbol{x})$ は短距離相互作用の関数の性質をもっているものとする．

臨界点では系の安定性の限界にあることに対応してこの展開式の0次の項，すなわち行列

$$f_0=a=\int f(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=-V\frac{\partial^2 S}{\partial\langle P_0\rangle\partial\langle P_0\rangle}=-V\frac{\partial^2 S}{\partial\langle P\rangle\partial\langle P\rangle} \qquad (20\cdot 55\,\mathrm{b})$$

は異常性を示す．このとき，行列 $f_0{}^{im}$ の行列式はゼロになる：

$$|f_0{}^{im}|=0. \qquad (20\cdot 55\,\mathrm{c})$$

（20・48）にしたがって，ゆらぎを決定する f_0 の逆行列は無限大になる．したがって，異なる点のゆらぎ間の相関を考慮しなければ，相関は無限大になってしまうはずである．しかし実際には，ゆらぎは臨界点で急激に大きくなるのであるがその成長はゆらぎ間の相関

によって抑制される．臨界点では，k^2 の展開（20・55）は必ずしも正しくはなく，むしろ，$|\boldsymbol{k}|$ に関して解析的でない可能性もあることに注意しておく．厳密にいうと，オルンシュタインーゼルニケ理論は，臨界点そのものでなく少し離れたところで成り立つものである．

ゆらぎの平均値は，f_k の逆行列

$$\langle \Delta P_k^{\,i} \Delta P_{-k}^{\,m} \rangle = V(a+bk^2+ck^4)_{im}{}^{-1} \tag{20・56}$$

によって表わされる．$c=0$ のとき，（20・56）からオルンシュタインーゼルニケ理論が導かれる．$c\neq 0$ の場合も，難しくはない．

相関関数

$$g_{im}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') = \frac{1}{V}\sum_k \langle \Delta P_k^{\,i} \Delta P_{-k}^{\,m} \rangle e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')} \tag{20・57}$$

に対して，

$$g_{im}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') = \sum_k (a+bk^2+ck^4)^{-1}_{im} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')} \tag{20・57 a}$$

が得られる．これは微分方程式を満たす：

$$(a-b\nabla^2+c\nabla^4)g(\boldsymbol{x}) = V\delta(\boldsymbol{x}), \tag{20・58}$$

ただし，$g(\boldsymbol{x})$ は要素 $g_{im}(\boldsymbol{x})$ をもつ行列である．オルンシュタインーゼルニケの理論では $c=0$ に対する微分方程式（20・58）を取り扱う．この方程式を解くと $g(\boldsymbol{x})$ が得られるが，直接積分（20・57 a）を計算した方が簡単である．

オルンシュタインーゼルニケが扱った $c=0$ の場合には，ゆらぎの相関関数に対して，対角表示で，

$$g_{ii}(r) = \frac{V}{2\pi^2}\frac{1}{r}\int_0^\infty (a_{ii}+b_{ii}k^2)^{-1}\sin(kr)k\,dk = \frac{Vb_{ii}{}^{-1}}{4\pi r}\exp(-\sqrt{a_{ii}/b_{ii}}\,r),$$

$$a_{ii}/b_{ii}>0 \tag{20・59}$$

が得られる．すなわち，$g_{ii}(r)$ は距離とともに指数関数的に減衰する．ここで，a_{ii}, b_{ii}, c_{ii} は f_k の対角表示の展開係数である．

臨界点，すなわち，$a_{ii}=0$ のときには，

$$g_{ii}(r) \simeq \frac{V}{4\pi b_{ii}}\frac{1}{r} \tag{20・59 a}$$

が得られる．すなわち，ゆらぎは非常にゆっくり減衰する．

より一般的な $c_{ii}\neq 0$ の場合には，

$$g_{ii}(r) = \frac{V}{2\pi^2}\frac{1}{r}\int_0^\infty (a_{ii}+b_{ii}k^2+c_{ii}k^4)^{-1}\sin(kr)\,k\,dk$$

$$= \frac{V}{4\pi}\frac{1}{r}\mathrm{Re}\,[(b_{tt}^2 - 4a_{tt}c_{tt})^{-1/2}(\mathrm{e}^{-a_1 r} - \mathrm{e}^{-a_2 r})] \qquad (20\cdot 59\,\mathrm{b})$$

が得られる．ただし，

$$a_1^2 = -\frac{1}{2}c_{tt}^{-1}(b_{tt} - \sqrt{b_{tt}^2 - 4a_{tt}c_{tt}}),$$

$$a_2^2 = -\frac{1}{2}c_{tt}^{-1}(b_{tt} + \sqrt{b_{tt}^2 - 4a_{tt}c_{tt}})$$

であり，$\mathrm{Re}\,a_1>0$, $\mathrm{Re}\,a_2>0$ とした．

このように，ゆらぎは指数関数的に減衰し，振動する．臨界点では，$a_{tt}=0$, $a_1=0$, $a_2^2=-b_{tt}/c_{tt}$ であるから

$$g(r) = \frac{V}{4\pi b_{tt}}\frac{1}{r}\left(1 - \cos\sqrt{\frac{b_{tt}}{c_{tt}}}\,r\right)$$

となる．

混合物分離の臨界点近傍で，２元固溶体におけるゆらぎを実験的に調べると[79]，相異なる成分の密度を関係づけている相関関数に，減衰し振動するゆらぎが存在することが示される．

やや不自然な方法ではあるが，Klein と Tisza[78] は，系を小さいセルに分け，連続体に極限移行する方法を使って臨界揺動を調べた．この方法の意味は，平衡系では熱力学関数となるような汎関数（それは，定義はきちんとしているが，あまり成功したものとはいえない）表現を使う点にある．上で確かめたように，熱力学的汎関数のフーリエ表示はずっと簡単で，より自然であり，その表示では熱力学的汎関数は普通の関数になる．

臨界揺動の理論は巨視的分布関数を使っているので，半現象論的特徴をもっている．本書では，この理論を，局所平衡分布関数の簡単な応用例として述べた．オルンシュタインーゼルニケ理論の考え方は，輸送現象の理論[238,233] で役に立つことがわかる．

20・5　局所平衡状態には散逸過程は存在しない事実

局所平衡状態（20・17 a）に，散逸過程，すなわち，熱伝導，拡散，および粘性が存在しないことを示そう．局所平衡分布に関するエネルギー，粒子数，運動量の流れ，$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{j}_\alpha(\boldsymbol{x})$, $T(\boldsymbol{x})$ の平均値を計算する．

まず，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=0$ としよう．そのとき，統計演算子（あるいは分布関数）は，

$$\rho_l' = Q_l'^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})\,[H(\boldsymbol{x}) - \sum_i \mu_i(\boldsymbol{x})n_i(\boldsymbol{x})]\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \qquad (20\cdot 60)$$

となる．ただし，$H(\boldsymbol{x})$ は，古典的な場合には (19・13)，量子的な場合には (19・21 a) によって表わされる．(20・60) は，エネルギー密度 (19・13)，(19・21 a) と，粒子数の密度 (19・3)，(19・22) のみを含んでおり，これらは運動量の符号の反転に関して不変である．すなわち，その偶関数である．したがって，ρ_l' は運動量の反転に関して不変である．すなわち偶関数である．他方，この変換に対して，成分 α の粒子数の流れ $j^\alpha(\boldsymbol{x})$ と，成分 α のエネルギーの流れ $j_H{}^\alpha(\boldsymbol{x})$，および p_α, p_β に依存するテンソル $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ の非対角要素の符号は逆転する．したがって，(20・60) に関するこれらの量の平均はゼロになる．非対角要素 $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ の積分項の局所平衡平均は，局所的近似で $|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|$ だけに依存する2粒子分布関数と $(x_\beta-x_\beta')(x_\alpha-x_\alpha')$ の積を含むので，ゼロになる．このことは，古典的な場合は (19・5)，(19・17 a)，(19・12) から，量子的な場合は (19・24 a)，(19・29 a)，(19・27 a) から明らかである．

したがって，ρ_l' に関して平均するとき，量 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$ と非対角要素 $T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ はゼロになる．なぜならば，このとき，トレース記号（あるいは積分記号）の中に，偶奇性の異なる量の積が入っているからである：

$$\begin{aligned}&\langle \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\rangle_l'=\mathrm{tr}\,[\rho_l'\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})]=0,\\&\langle \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\rangle_l'=\mathrm{tr}\,[\rho_l'\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})]=0,\\&\langle T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\rangle_l'=\mathrm{tr}\,[\rho_l' T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})]=\delta_{\alpha\beta}\langle T_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{x})\rangle_l'=\delta_{\alpha\beta}\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l',\end{aligned}\qquad(20\cdot61)$$

ここには，(19・37) の圧力の意味をもつ量

$$\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l'=\frac{1}{3}\sum_\alpha\langle T_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{x})\rangle_l'$$

が導入されている．

次に，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\neq0$ としよう．古典的な場合は，変換

$$\boldsymbol{p}_i=\boldsymbol{p}_i'+m\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$$

を使い，量子的な場合はカノニカル変換 (19・35)* を使って，速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ で動く座標系に移す．$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ として平均質量速度，すなわち，

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=\frac{\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l}\qquad(20\cdot62)$$

をとる．このとき，エネルギー，運動量，および粒子数の密度は次のように変換される：

$$\begin{aligned}&H(\boldsymbol{x})=H'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\frac{1}{2}\rho(\boldsymbol{x})v^2(\boldsymbol{x}),\\&\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\rho(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\qquad n_i(\boldsymbol{x})=n_i'(\boldsymbol{x}),\end{aligned}\qquad(20\cdot63)$$

---

* 古典的な場合，速度場は非保存力で，量子的な渦動は別に調べなければならない．

ただし,

$$\rho(\boldsymbol{x})=\sum_i m_i n_i(\boldsymbol{x}). \qquad (20\cdot 63\,\mathrm{a})$$

新しい変数を用いると，統計演算子は

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x})[H'(\boldsymbol{x})-\sum_i \mu_i(\boldsymbol{x})n_i'(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \qquad (20\cdot 64)$$

の形になる．ただし，$H'(\boldsymbol{x})$, $n_i'(\boldsymbol{x})$ は前と同形であるが，$\phi(\boldsymbol{x})$ は $\phi'(\boldsymbol{x})$ になり，古典的な場合は p_i が p_i' で置き換えられる．動いている系では,

$$\begin{aligned}&\langle \boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})\rangle_l=0, \qquad \langle \boldsymbol{j}_k'(\boldsymbol{x})\rangle_l=0,\\ &\langle T_{\alpha\beta}'(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l\delta_{\alpha\beta},\end{aligned} \qquad (20\cdot 65)$$

ただし，$p(\boldsymbol{x})$ は，流体静力学的圧力演算子（19・37）である．流体静力学的圧力は質量速度で動く系で正に定義されているので，その圧力にはプライムをつけない．

速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ で動く座標系に移すとき，粒子数の流れ（19・24 a），エネルギーの流れ（19・29 a），運動量の流れ（19・27 a）は，次の公式によって変換される：

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})+n_i(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})+\left\{H'(\boldsymbol{x})+\rho(\boldsymbol{x})\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}+[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})]\right\}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\\
&\qquad\qquad +\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{T}'(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})+\frac{\hbar^2}{4m}\nabla n(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\\
&\boldsymbol{T}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{T}'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})+\rho(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}).
\end{aligned} \qquad (20\cdot 66)$$

（20・66）の $\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$ の式で，$(\hbar^2/4m)\nabla n(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ の項は純粋に量子論に基づくものであり，粒子の平均エネルギーに相当するド・ブローイ波長のオーダーの距離で，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$, $\langle n(\boldsymbol{x})\rangle$ があまり変化しない現実的な場合には非常に小さい．したがって，ここでは速度勾配をもつ項は省略できる．このとき，密度と流れの変換式は，次の形をとる：

$$\begin{aligned}
&H(\boldsymbol{x})=H'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\frac{1}{2}\rho(\boldsymbol{x})v^2(\boldsymbol{x}),\\
&n_i(\boldsymbol{x})=n_i'(\boldsymbol{x}), \qquad \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})+n_i(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\rho(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})+\left\{H'(\boldsymbol{x})+\rho(\boldsymbol{x})\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}+[\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})]\right\}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\\
&\qquad\qquad +\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{T}'(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\boldsymbol{T}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{T}'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})+\rho(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}).
\end{aligned} \qquad (20\cdot 67)$$

これらは，量子的な場合にも，古典的な場合にも成り立つ．

局所的速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ で動く系で関係式 (20・65) が成り立つので，局所平衡分布に関して (20・67) を平均して次の式が得られる：

$$\begin{aligned}
&\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l+\frac{1}{2}\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l v^2(\boldsymbol{x}),\\
&\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle n_i'(\boldsymbol{x})\rangle_l,\qquad \langle \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\langle \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\rangle_l=\left[h(\boldsymbol{x})+\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\frac{v^2(\boldsymbol{x})}{2}\right]\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),\\
&\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l U+\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}),
\end{aligned}\tag{20・68}$$

ただし，

$$h(\boldsymbol{x})=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l+\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l \tag{20・68 a}$$

はエンタルピー密度，$\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l$ は平均圧力，U は単位テンソルである．

(20・68) から，局所平衡状態では，理想液体に特徴的な流れだけが存在することがわかる[82]．エネルギーと粒子数の流れは質量速度に比例するが，運動量の流れはその 2 次関数である．これらは熱力学的パラメタの勾配に依存せず，対流的な性格をもっている．

(20・17 a) の局所平衡分布は，$\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l$, $\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l$, $\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l$ の値を指定して，情報エントロピーを最大にする条件から決定された．このことは，これらの量，あるいはそれに相当する熱力学的な（また流体力学的な）パラメタ $\beta(\boldsymbol{x},t)$, $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$, $\mu_i(\boldsymbol{x},t)$ を指定するとき，任意性があることを意味している．そこで上述の量が理想液体の流体力学的方程式を満たすようにこれらを決めよう．流れ (20・68) が，正しくこの場合にあたる：

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial\langle H(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\partial t}=-\nabla\cdot\langle \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\rangle_l,\\
&\frac{\partial\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\partial t}=-\nabla\cdot\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l,\\
&\frac{\partial\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\partial t}=-\nabla\cdot\langle \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\rangle_l
\end{aligned}\tag{20・69}$$

と置く．あるいは，もっと簡単に

$$\frac{\partial\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l}{\partial t}=-\nabla\cdot\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l \tag{20・69 a}$$

と置く．これらの方程式は，保存則 (19・18) を ρ_l に関して平均しただけでは得られない．なぜなら，ρ_l はリウヴィル方程式を満たさない．したがって，ρ_l に対して演算子の平均の微分は，一般に演算子の微分の平均に等しくない．

関係式（20・68）と，全質量のバランス方程式と，エネルギーの運動論的方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l=-\mathrm{div}\,\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t),$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\frac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{2}=-\mathrm{div}\left[\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\frac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{2}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)\right]-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)\cdot\nabla p(\boldsymbol{x})$$

を使って，理想液体の流体力学方程式（20・69）を次の形に書く：

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial u}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla u=-(u+p)\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v},$$

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial n_i}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla n_i=-n_i\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v},\qquad(20\cdot 69\,\mathrm{b})$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla \boldsymbol{v}=-\rho^{-1}\nabla p,$$

ただし，

$$u=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l,\qquad n_i=\langle n_i'(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l,$$

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t),\qquad \rho=\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l,\qquad p=p(\boldsymbol{x}),\qquad(20\cdot 69\,\mathrm{c})$$

すなわち，u は動く系でのエネルギー密度である．

局所平衡分布に対して，（20・69）からエントロピー

$$S=-\langle\ln\rho_l\rangle_l=\Phi+\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l\mathrm{d}\boldsymbol{x}\qquad(20\cdot 70)$$

が保存すること，すなわち，系の中にエントロピーの生成はなく，ただ表面を通して流入または流出するだけであることを次に示そう．ただし，式（20・70）で Φ は次のように定義されている：

$$\Phi=\ln\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)P_m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right].\qquad(20\cdot 70\,\mathrm{a})$$

エントロピー（20・70）の時間微分は，

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\frac{\partial}{\partial t}\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l\mathrm{d}\boldsymbol{x}\qquad(20\cdot 71)$$

に等しい．なぜならば，（20・70a）から

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t}=-\sum_m\int\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l\mathrm{d}\boldsymbol{x}\qquad(20\cdot 71\,\mathrm{a})$$

が導かれるからである．流体力学方程式（20・69a）を使うと（20・71）は

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\nabla\cdot\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

$$=-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}+\sum_m\int\nabla F_m(\boldsymbol{x},\ t)\cdot\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l\mathrm{d}\boldsymbol{x}\qquad(20\cdot 71\,\mathrm{b})$$

の形に書ける．ここに，右辺の第1項の和の積分は，系の表面について行なわれる．(20・71 b) の第2項の和は

$$\sum_m \nabla F_m(\boldsymbol{x},t)\cdot\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l$$

$$=\left[\langle \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\rangle_l-\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)+\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\frac{v^2(\boldsymbol{x},t)}{2}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\right]\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x},t)$$

$$-\beta(\boldsymbol{x},t)\{\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l-\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\}:\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$$

$$-\sum_i \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x},t)\mu_i(\boldsymbol{x},t) \qquad (20\cdot 71\,\mathrm{c})$$

に等しい．

(20・71 c) の最後の和は，次の関数の勾配 (gradient) で表わすことができる：

$$\Phi(\boldsymbol{x})=\beta(\boldsymbol{x},t)p(\boldsymbol{x},t), \qquad (20\cdot 71\,\mathrm{d})$$

(p は圧力) すなわち，ギブス-デュエムの関係式 (20・22) と (20・24 d) を使うと，

$$\delta\Phi(\boldsymbol{x})=\delta(\beta(\boldsymbol{x},t)p(\boldsymbol{x},t))$$

$$=-\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l\delta\beta(\boldsymbol{x},t)+\sum_i\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l\delta\nu_i(\boldsymbol{x},t),$$

$$\nu_i(\boldsymbol{x},t)=\beta(\boldsymbol{x},t)\mu_i(\boldsymbol{x},t), \qquad \Phi=\ln Q_l=\int\Phi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (20\cdot 72)$$

となる．これより

$$\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{x})}{\partial\beta(\boldsymbol{x},t)}=-\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l, \qquad \frac{\partial\Phi(\boldsymbol{x})}{\partial\nu_i(\boldsymbol{x},t)}=\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l. \qquad (20\cdot 72\,\mathrm{a})$$

$\beta(\boldsymbol{x},t)$, $\nu_i(\boldsymbol{x},t)$ の勾配により $\mathrm{grad}\,\Phi(\boldsymbol{x})$ は

$$\nabla\Phi(\boldsymbol{x})=\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{x})}{\partial\beta(\boldsymbol{x},t)}\nabla\beta(\boldsymbol{x},t)+\sum_i\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{x})}{\partial\nu_i(\boldsymbol{x},t)}\nabla\nu_i(\boldsymbol{x},t)$$

$$=-\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l\nabla\beta(\boldsymbol{x},t)+\sum_i\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l\nabla\nu_i(\boldsymbol{x},t) \qquad (20\cdot 72\,\mathrm{b})$$

に等しい．この関係式を使えば，(20・71 c) は次の形に書ける：

$$\sum_m\nabla F_m(\boldsymbol{x},t)\cdot\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l=\left\{\langle \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\rangle_l-\left[\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l-\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\frac{v^2(\boldsymbol{x},t)}{2}\right]\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\right.$$

$$\left.-\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\right\}\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x},t)-[\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l-Up(\boldsymbol{x})$$

$$-\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)]:\beta(\boldsymbol{x},t)\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)-\mathrm{div}\,[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\beta(\boldsymbol{x},t)p(\boldsymbol{x})]$$

$$=-\mathrm{div}\,[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\beta(\boldsymbol{x},t)p(\boldsymbol{x})]. \qquad (20\cdot 73)$$

なぜならば，$\nabla\beta(\boldsymbol{x},t)$ と $\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$ の前の係数が，(20・68) によってゼロになるからである．

さらに，次式が成り立つ：

$$\sum_m F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l+\beta(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)p(\boldsymbol{x})=\langle j_s(\boldsymbol{x})\rangle_l=\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)S(\boldsymbol{x}). \qquad (20\cdot 74)$$

なぜなら，(20・23) から

$$\beta^{-1}(\boldsymbol{x},\ t)S(\boldsymbol{x})=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l+p(\boldsymbol{x})-\sum_i \langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l\mu_i(\boldsymbol{x},\ t) \qquad (20\cdot 75)$$

となるからである．

(20・73)，(20・74) を考慮して，バランス方程式 (20・71) を表面積分の形

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\int \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)S(\boldsymbol{x})\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma} \qquad (20\cdot 76)$$

あるいは，局所形で

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)S(\boldsymbol{x})] \qquad (20\cdot 76\,\mathrm{a})$$

の形に書ける．

このように，局所平衡状態のエントロピーは，考えている系の中へのエントロピーの流入，あるいはそれからの流出の結果として変化するのみである．したがって，局所平衡状態には散逸過程は存在せず，局所平衡状態は非平衡だが可逆的である過程を表わしている．

局所平衡分布によって非平衡状態の熱力学関数を定義し，不均一な系の熱力学的等式を得ることができるが，それによって輸送過程を記述することはできない．このことは，つまり，$H(\boldsymbol{x})$, $n(\boldsymbol{x})$, $p(\boldsymbol{x})$ が運動積分でないので，ρ_l がリウヴィル方程式の解ではないことに関連している．しかし，$H(\boldsymbol{x})$, $n(\boldsymbol{x})$, $p(\boldsymbol{x})$ の量は，ベクトルやテンソルの発散を除いてしか定義できない．リウヴィル方程式を満たす統計演算子をつくるのには，この残された自由を利用できることに注意しよう[2-5]．この問題は次の節で扱うが，そこでは，局所平衡分布を不可逆輸送過程を記述できるように修正する．

21. 非平衡系の統計演算子[2-5]

Ⅲ章でみたように，平衡状態における相関関数による輸送係数の（任意の相互作用に対する）正確な表式が存在する事実は，統計演算子を非平衡の場合に一般化し，それを熱力学的パラメタの小さな勾配に関して展開することによってこれらの輸送係数の表式を得ることができるのではないか，という考えを抱かせる．Zubarev の論文[2-5,184-186]にしたがって，Ⅰ，Ⅱ章で述べたギブスの方法を非平衡な場合に一般化し，非平衡統計演算子，あるいは分布関数をつくり，それによって輸送方程式が得られ，相関関数によって輸送係数を

計算できることを以下に示そう．しかも，その非平衡統計演算子は，平衡な場合にはギブス分布に帰着するようにできる．これらの分布から線形近似をすると，Ⅲ章に述べた線形応答理論の結果が導かれる．

非平衡統計力学では，緩和時間にいくつかの異なる段階があるという Bogolyubov の考え方[1)] は，今後の発展のために大きな意義をもっている．それを次に説明しよう*.

はじめの分布が任意であれば，第1段階の系の状態は平衡状態とは大きくかけ離れており，系の状態を表わすにはたくさんの分布関数，すなわち，1粒子，2粒子の関数だけでなく，もっと高次の関数が必要である．それらの関数は，リウヴィルの方程式にしたがって，時間とともに急激に変化する．

しかしながら，たいていの多粒子系では（たとえば低密度の気体や相互作用の小さい気体に対して，衝突時間のオーダーの時間で）分布関数の“同期化”が速やかに始まる．これが運動論的段階であり，分布関数はすべて，1粒子分布関数を指定することによって完全に決定される．この段階に入ると，リウヴィル方程式から出発して，1粒子分布関数の運動方程式が得られる．

もっと大きい時間のスケール（気体の場合には自由走行時間よりもずっと長い時間）に対しては，系の状態を記述するのに必要なパラメタの数はさらに減少し，流体力学的段階が現われる．この段階は，流体力学方程式（熱伝導方程式とともに）によって，すなわち分布関数のいくつかのモーメント（平均粒子数，平均エネルギー，平均速度）によって記述される．分布関数は，これらのパラメタを通してのみ時間に依存する．

以下では，そのパラメタを通して時間に依存するある非平衡分布関数，あるいは統計演算子を使って流体力学的段階を記述することができ，それは，希薄な気体や相互作用の弱い系だけでなく，もっと一般的な凝縮した媒質の場合にも可能であることを示す．

I, II 章でみたように，ギブスの平衡統計集団の構成法は，リウヴィルの定理に基づいている．それによると，統計演算子（あるいは分布関数）が運動積分のにみよる関数であれば，その時間微分はゼロになる．ギブス分布（3・30)，(9・42）は，これらの運動の積分が加法的な運動の積分，すなわち，エネルギーや粒子数であると仮定すれば得られる．以下では，平衡な場合と同様にリウヴィルの定理から出発するが，統計演算子や分布関数に入ってくる運動の積分のクラスを一般化する．

---

* Bogolyubov のこの考え方をわかりやすく説明しているものとしては，文献83中の Uhlenbeck の論文がある．

21・1　非平衡統計演算子

エネルギー，粒子数，および運動量の輸送を考慮に入れて，l 成分からなる非平衡系（たとえば液体）の統計演算子をつくってみよう．

温度，化学ポテンシャル，速度の場（すなわち，エネルギー密度，運動量密度，粒子数密度）を，空間と時間の関数として与えることによって巨視的に定義された系の状態を考える．この系は，指定されたパラメタの分布を与えるように設定された熱源と粒子源とに，熱的，物質的，力学的に接触しているものとみなす．

そう指定したパラメタで，十分に系の状態を巨視的に特徴づけられるものとする．もしそうでないなら（たとえば，系を一つの温度で表わすことができないとか，あるいはもっと一般に温度という概念が意味を失っている場合には），系の状態を特徴づけるもっと完全な別のパラメタをいくつか指定しなければならない．

ギブスのグランド集団のつくり方は，エネルギーと粒子数の保存則に基づいている（3・4，9・4 項参照）．ここでも エネルギー，粒子数，運動量の保存則から出発するが，これらは 19 節で詳細に検討したように局所形である：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x},\, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x},\, t) = 0,$$

$$\frac{\partial n_i(\boldsymbol{x},\, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x},\, t) = 0 \qquad (i=1,\, 2,\, \cdots,\, l), \tag{21・1}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x},\, t)}{\partial t} + \operatorname{div} T(\boldsymbol{x},\, t) = 0,$$

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x},\, t) = \sum_i m_i \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x},\, t), \tag{21・1 a}$$

ここで，$H(\boldsymbol{x})$, $n_i(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ は，エネルギー，粒子数，運動量の密度演算子，$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$ はエネルギーの流れの密度，$\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})$ は粒子数の流れの密度，$T(\boldsymbol{x})$ は運動量の流れのテンソル，あるいは応力テンソルである．これらの演算子形はすでにわかっているものとする．たとえば，直接相互作用する種々の粒子の多成分混合系に対して，量子的な場合，それらの演算子形は式（19・39 b），（19・43），（19・40），（19・41 a），（19・42 a），（19・44 a），（19・46 b）で表わされ，古典的な場合，1 成分系に対し式（19・13），（19・5），（19・6），（19・17），（19・12）で表わされる．

量子的な場合，すべての演算子はハイゼンベルク表示によるものと考える．たとえば，

$$H(\boldsymbol{x},\, t) = e^{iHt/\hbar} H(\boldsymbol{x}) e^{-iHt/\hbar} \qquad (H(\boldsymbol{x},\, 0) = H(\boldsymbol{x})) \tag{21・2}$$

である．ただし，H は時間に依存しない．古典力学の場合，ハイゼンベルク表示（21・

2）は発展演算子で置き換えられる（2・3項参照）：

$$H(\boldsymbol{x}, t)=e^{-iLt}H(\boldsymbol{x}), \tag{21・2 a}$$

ここで，L はリウヴィル演算子（2・16）である．

いま考察している系が，エネルギーあるいは運動量をゆっくり交換するような小さい相互作用の部分系から成り立っているならば，各部分系のエネルギーと運動量のバランス方程式をしらべることができる．そのとき各成分に対して別々に書かれた式（21・1）の右辺には，部分系間のエネルギーと運動量の交換を表わす項が現われる［(19・42)，(19・46）参照］．

分子衝突のさいに，内部自由度（あるいは化学反応）の励起が可能であれば，与えられた量子数密度（または，あるタイプの分子密度）に対する方程式の右辺には，その量子数をもった粒子源を与える項が現われる．この粒子源は，内部自由度の励起や化学反応でつくられた分子流によるものである［(19・53）参照］．

保存則（21・1）は，(19・48）に類似したもっと簡単な形に書く方が便利である：

$$\frac{\partial P_m(\boldsymbol{x}, t)}{\partial t}+\nabla\cdot j_m(\boldsymbol{x}, t)=0 \qquad (m=0, 1, \cdots, l+1), \tag{21・3}$$

ただし，

$$\begin{aligned} &P_0(\boldsymbol{x})=H(\boldsymbol{x}), && j_0(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x}), \\ &P_1(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}), && j_1(\boldsymbol{x})=T(\boldsymbol{x}), \\ &P_{i+1}(\boldsymbol{x})=n_i(\boldsymbol{x}), && j_{i+1}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}) \qquad (i=1, 2, \cdots, l). \end{aligned} \tag{21・3 a}$$

（21・3 a）の定義から，密度 $P_m(\boldsymbol{x})$ はスカラーあるいはベクトルで，流れ $j_m(\boldsymbol{x})$ はベクトルあるいはテンソルである．ナブラ（∇）演算子のあとの点は，スカラー積，すなわち，ベクトルあるいはテンソルの発散を表わす．

古典的な場合もまったく同様なので，以下では量子的な場合だけを考える．

非平衡過程を表わす統計演算子をつくるために，この節のはじめに述べた，不可逆過程にはいろいろとオーダーの異なる緩和時間が存在する事実を用いて，あまり小さくない時間のスケールに対する系の状態を興味の対象として取り上げる．

小さい時間間隔 τ の間に非平衡分布ができあがるものとする．しかもその分布は特性時間 $\tau_1\gg\tau$ をもっており，そのパラメタを通してのみ比較的緩やかに時間に依存するものと仮定する．そのとき，$t\gg\tau$ に対する統計演算子 ρ を量子的リウヴィル方程式（8・6）の積分として求める：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\rho, H]=0,$$

ただし，ρ の偏微分は，ρ に含まれるパラメタ F_m に入っている時間に関する微分を意味する．

パラメタ F_m と演算子 P_m の選び方によっては，このようなアプローチの仕方は流体力学的段階でも運動論的段階でも可能である．ただし，本章で考察するのは，流体力学的段階に関してである．

系の非平衡状態を表わす統計演算子 ρ をつくるために，パラメタ $F_m(x, t)$ を通して空間 x と時間 t に依存するような1組の演算子 $B_m(\boldsymbol{x})$ を用いる．

$B_m(\boldsymbol{x}, t)$ が，方程式

$$\frac{\partial B_m(\boldsymbol{x}, t)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[B_m(\boldsymbol{x}, t), H]=0 \tag{21・4}$$

を満たすものとする．そのとき，$\rho(t)$ が $\boldsymbol{x}$ の関数としての $B_m(\boldsymbol{x}, t)$ の汎関数で表わされるならば，すなわち，

$$\rho(t)=\rho\{\cdots B_m(\boldsymbol{x}, t)\cdots\} \tag{21・5}$$

ならば，$\rho(t)$ はリウヴィル方程式を満たす．実際，汎関数（21・5）は，$B_m(\boldsymbol{x}, t)$ の $\boldsymbol{x}$ に関するフーリエ成分の関数とみなせるが，$B_m(\boldsymbol{x}, t)$ も式（21・4）を満たすので，ρ も式（21・4）を満たす．

量 $B_m(\boldsymbol{x}, t)$ を見つけるために，エネルギー，粒子数，運動量のバランス方程式の微分形（21・1）あるいはそれを簡明に表わした（21・3）から出発する．

ハミルトニアン H をもって運動する場合について，演算子 $F_m(\boldsymbol{x}, t+t_1)\cdot P_m(\boldsymbol{x}, t_1)$ の不変部分を取り出して $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ を通してのみ時間に依存する演算子をつくろう．すなわち

$$\begin{aligned}B_m(\boldsymbol{x}, t)&=\overline{F_m(\boldsymbol{x}, t)P_m(\boldsymbol{x})}\\&=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}F_m(\boldsymbol{x}, t+t_1)P_m(\boldsymbol{x}, t_1)\mathrm{d}t_1\qquad(\varepsilon\to 0),\end{aligned} \tag{21・6}$$

ここに，パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ は時間に依存する熱力学的パラメタ（20・17）の意味をもっている：

$$\begin{aligned}&F_0(\boldsymbol{x}, t)=\beta(\boldsymbol{x}, t),\\&F_1(\boldsymbol{x}, t)=-\beta(\boldsymbol{x}, t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}, t),\\&F_{i+1}(\boldsymbol{x}, t)=-\beta(\boldsymbol{x}, t)\left(\mu_i(\boldsymbol{x}, t)-\frac{m_i}{2}v^2(\boldsymbol{x}, t)\right).\end{aligned} \tag{21・6 a}$$

$\beta(\boldsymbol{x}, t)$ は温度の逆数，$\mu_i(\boldsymbol{x}, t)$ は化学ポテンシャル，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}, t)$ は質量速度である．［これらの意味については，後で明らかになる．（21・15），（21・16）参照.］演算子 $P_m(\boldsymbol{x}, t_1)$ の時間変数は，時間に依存しない H を用いたハイゼンベルク表示をさしている．なお，

以下では，H が時間に依存しない場合だけに限って考える．パラメタ ε は，熱力学的極限をとった後で0にする．

振動項をならして不変部分を取る操作は，シュレーディンガー方程式の先進解を除くような境界条件を置くために，形式的な散乱の理論で用いられた[84,85]（付録 I 参照）．本書では，この方法でリウヴィル方程式の遅延解を選び出す．

もしパラメタ $F_m(\boldsymbol{x})$ が時間に依存しないなら，

$$B_m(\boldsymbol{x})=F_m(\boldsymbol{x})\overline{P_m(\boldsymbol{x})},$$
$$\overline{P_m(\boldsymbol{x})}=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}P_m(\boldsymbol{x},\ t)\mathrm{d}t=P_m(\boldsymbol{x})+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\nabla\cdot j_m(\boldsymbol{x},\ t)\mathrm{d}t, \tag{21・7}$$

ここで，$\overline{P_m(\boldsymbol{x})}$ は局所的な運動の積分で，対応する密度 $P_m(\boldsymbol{x})$ との差異は（21・7）の第2項の発散だけなので，やはり，エネルギー，運動量，粒子数の各密度の意味をもっている．$\overline{P_m(\boldsymbol{x})}$ が，実際に，$\varepsilon\to0$ のとき局所的運動の積分となることを示そう．

ハイゼンベルク表示では，式（21・7）は

$$\overline{P_m(\boldsymbol{x},\ t)}=P_m(\boldsymbol{x},\ t)+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\nabla\cdot j_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\mathrm{d}t_1 \tag{21・7 a}$$

の形になる．（21・7 a）を時間で微分し，（21・3）の保存則を考慮すると次式が得られる：

$$\frac{\partial\overline{P_m(\boldsymbol{x},\ t)}}{\partial t}=\frac{\partial P_m(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\nabla\cdot\frac{\partial j_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t}\mathrm{d}t_1$$
$$=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\dot{P}_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\mathrm{d}t_1, \tag{21・8}$$

すなわち，（21・7）の微分は，（21・7）の右辺に現われるのと同様な積分を通して表わされるが，ただ一つ係数 ε が余計につくところが異なる．したがって，$\partial\overline{P_m(\boldsymbol{x},\ t)}/\partial t$ は，（21・8）の右辺の積分が有限であれば，$\varepsilon\to0$ で 0 になる．すなわち，$\overline{P_m(\boldsymbol{x},\ t)}$ は，$\varepsilon\to0$ のとき局所的な運動の積分である．

$\overline{P_m(\boldsymbol{x},\ t)}$ は，（熱力学的な極限をとった後で）$\varepsilon\to0$ の極限でのみ保存され，“準運動積分” とよんだ方がより正しいけれども，ここでは運動の積分とよぶことにする．今後は，局所的な運動の積分とよんで，このような注釈は特に付記しない．不変部分と熱力学的極限をとる操作の順序は取り換えられない*．

演算子（21・6）は，部分積分をすると次の形に書ける：

* この性質は，系の体積（あるいは粒子数）が無限に大きいとき現われる行列要素の “対角成分の異常性” に関するファン・ホーフの条件[86]と似ている．

$$B_m(\boldsymbol{x},t)=F_m(\boldsymbol{x},t)P_m(\boldsymbol{x})-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left[F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)\dot{P}_m(t_1)+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)}{\partial t}P_m(\boldsymbol{x},t_1)\right]\mathrm{d}t_1. \tag{21・9}$$

これは，方程式

$$\frac{\partial B_m(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[B_m(\boldsymbol{x},t),H]=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left[F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)\dot{P}_m(\boldsymbol{x},t_1)+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)}{\partial t}P_m(\boldsymbol{x},t_1)\right]\mathrm{d}t_1$$

を満たす．ここに，この式の右辺には式（21・9）と同様な形の演算子があるが，パラメタ ε がついている．したがって，$\varepsilon\to 0$ のとき，$B_m(\boldsymbol{x},t)$ は式（21・4）を満たす．

汎関数（21・5）に対して，局所平衡状態（20・17 a）の場合と同様な形を採用する：

$$\rho(t)=Q^{-1}\exp\left[-\sum_m\int B_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right],\quad Q=\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_m\int B_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \tag{21・10}$$

あるいは，もっと具体的に

$$\begin{aligned}\rho(t)&=Q^{-1}\exp\left[-\sum_m\varepsilon\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)P_m(\boldsymbol{x},t_1)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}t_1\right]\\&=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_m\int\left[F_m(\boldsymbol{x},t)P_m(\boldsymbol{x})-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left(F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)\dot{P}_m(\boldsymbol{x},t_1)\right.\right.\right.\\&\qquad\left.\left.\left.+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},t+t_1)}{\partial t_1}P_m(\boldsymbol{x},t_1)\right)\mathrm{d}t_1\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\},\end{aligned} \tag{21・10 a}$$

ここで，平均を計算するさい，熱力学的極限をとった後で，極限 $\varepsilon\to 0$ を取らなければならない．古典的な場合，分布関数に対して同様な式が成り立つ：

$$f(t)=Q^{-1}\exp\left[-\sum_m\int B_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right],\quad Q=\int\exp\left[-\sum_m\int B_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]\mathrm{d}\Gamma. \tag{21・10 b}$$

これは（21・10）と異なり演算子ではなく，粒子全体の座標と運動量の関数である*.

$\varepsilon\to 0$ のとき，（21・10）が実際にリウヴィル方程式を満たすことを確かめよう．

ρ がリウヴィル方程式を満たすならば，

$$\eta=-\ln\rho \tag{21・11}$$

---

* 平均 $\langle\ln\rho\rangle$ の式と，遷移現象理論の変分原理を共役関数法に基づいて定式化するために採用されたラグランジアンが，形式的に類似であることに注意しよう（文献 87 参照）．おそらく，非平衡統計演算子と変分原理の間には，深い関係が存在するのであろう．このことは文献 170 で確かめた，非平衡統計演算子の極値性によって証明される（27 節参照）.

も，リウヴィル方程式を満たすことに注意する［(8・24)，(2・23) 参照］.

この場合，次式が成り立つ：

$$\frac{\partial\eta}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\eta, H]=\varepsilon\sum_m\int\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1}\Big[F_m(\boldsymbol{x}, t+t_1)P_m(\boldsymbol{x}, t_1)$$
$$+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x}, t+t_1)}{\partial t_1}(P_m(\boldsymbol{x}, t_1)-\langle P_m(\boldsymbol{x}, t_1)\rangle)\Big]\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad (21\cdot12)$$

すなわち，(21・12) の右辺は，(21・10 a) の指数の第2項と同様な演算子を含むので，$\ln\rho$ は $\varepsilon\to0$ の極限でリウヴィル方程式を満たす.

保存則 (21・3) を使って部分積分し，表面積分を無視すると，統計演算子 (21・10 a) は次のように書ける：

$$\rho(t)=Q^{-1}\exp\Big\{-\sum_m\int\Big[F_m(\boldsymbol{x}, t)P_m(\boldsymbol{x})$$
$$-\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1}\Big(\nabla F_m(\boldsymbol{x}, t+t_1)\cdot \boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x}, t_1)+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x}, t+t_1)}{\partial t_1}P_m(\boldsymbol{x}, t_1)\Big)\mathrm{d}t_1\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\}.$$
$$(21\cdot10\,\mathrm{c})$$

もし，$\boldsymbol{j}_m$ がテンソルであれば，それは対称であるものとする.

$\varepsilon\to0$ のとき，系の表面を通過するエネルギー，粒子，運動量の流れを無視したので，統計演算子 (21・10 c) は，もはや一般的なリウヴィル方程式の正確な解とはなりえない．これらの無視された項は，MacLennan が熱源の影響を表わすために導入した“非保存力”に対応するものである[37−40] (付録 II, III 参照).

定常的な場合，(21・10 a) は次の分布に移る：

$$\rho=Q^{-1}\exp\Big[-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x})\overline{P_m(\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big]$$
$$=Q^{-1}\exp\Big\{-\sum_m\int\Big[F_m(\boldsymbol{x})P_m(\boldsymbol{x})-\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}F_m(\boldsymbol{x})\dot{P}_m(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}t\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\}, \qquad (21\cdot10\,\mathrm{d})$$

ここで，$\overline{P_m(\boldsymbol{x})}$ はやはり運動の積分の密度で，$P_m(\boldsymbol{x})$ との違いは発散だけである．(21・10 c) は文献2で得られた式

$$\rho=Q^{-1}\exp\Big\{-\sum_m\int\Big[F_m(\boldsymbol{x})P_m(\boldsymbol{x})-\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x}, t)\cdot\nabla F_m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}t\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\} \qquad (21\cdot10\,\mathrm{e})$$

に移る.

しかし，定常的な場合を，非定常的な場合の $\partial F_m/\partial t\to0$ の極限とみなすのが便利である．このとき，演算子の自由な発展を表わす項は，より自然に相殺し合う.

(21・10 c) に，パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ として (21・6 a) を，密度 $P_m(x)$ として (21・3 a)

を代入すると，統計演算子（21・10 c）が次のようにあらわな形に書ける：

$$
\begin{aligned}
\rho(t)=Q^{-1}\exp\Big\{&-\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)\Big[H(\boldsymbol{x})-\sum_i\Big(\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)\\
&-\frac{m_i}{2}v^2(\boldsymbol{x},\ t)n_i(\boldsymbol{x})\Big)-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\\
&+\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\Big[\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)+H(\boldsymbol{x},\ t_1)\frac{\partial\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t_1}\\
&-\sum_i\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\Big(\mu_i(\boldsymbol{x},\ t+t_1)-\frac{m_i}{2}v^2(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\Big)\\
&+\sum_i n_i(\boldsymbol{x},\ t_1)\frac{\partial}{\partial t_1}\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\Big(\mu_i(\boldsymbol{x},\ t+t_1)-\frac{m_i}{2}v^2(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\Big)\\
&-T(\boldsymbol{x},\ t_1):\nabla\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\\
&-\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot\frac{\partial}{\partial t_1}\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\Big]\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\}.
\end{aligned}
\qquad (21\cdot 10\,\mathrm{f})
$$

ここで，∇ と $\partial/\partial t_1$ は，それらより右にあるすべての熱力学的パラメタ β, μ_i, $\boldsymbol{v}$ に作用する．統計演算子（21・10 f）は，MacLennan によって熱源の影響を表わす非保存力の導入に基づく別の方法で得られたものである[37,38]（付録II参照）．（21・10 a）の別の導き方については，27 節，付録 III，および文献 170，186–189 を参照されたい．

分布（21・10 f）の特殊な場合を調べる．

パラメタ $F_m(\boldsymbol{x})$ が，すべて空間的に一様であれば，（21・10 f）は，全体として速度 $\boldsymbol{v}$ で動く系のグランド集団のギブス分布に移る：

$$
\begin{aligned}
\rho_0&=Q_0^{-1}\exp(-\sum_m F_mP_m)\\
&=Q_0^{-1}\exp\Big[-\beta\Big(H-\sum_i\mu_iN_i-\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{P}+\frac{1}{2}v^2\sum_i m_iN_i\Big)\Big].
\end{aligned}
\qquad (21\cdot 13)
$$

（21・10 f）で流れを伴う項を無視すると，局所平衡分布の統計演算子が得られる：

$$
\begin{aligned}
\rho_l&=Q_l^{-1}\exp[-\sum_m F_m(\boldsymbol{x},\ t)P_m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}]\\
&=Q_l^{-1}\exp\Big\{-\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)\Big[H(\boldsymbol{x})-\sum_i\Big(\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)-\frac{m_i}{2}v^2(\boldsymbol{x},\ t)\Big)n_i(\boldsymbol{x})\\
&\quad-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\}.
\end{aligned}
\qquad (21\cdot 14)
$$

これは，森[29–31]によって，リウヴィル方程式を解くために，初期条件として用いられた．局所平衡の統計演算子はリウヴィル方程式の解ではなく，また，熱力学的パラメタの勾配が小さいとき，（21・10 f）とあまり違わないが，それは不可逆過程を表わさない．

両者にあまり差がないという事情は，森の理論が成功した理由である．

21・2 パラメタの物理的意味

統計演算子 (21・10)-(21・10 c) に現われるパラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ の意味を，もう少し詳細に考えてみよう．

パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ は，$\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle$ に共役な熱力学的パラメタ (21・6 a) の意味をもち，熱力学的等式 (20・21) を満たすように選ばれる．そのためには，分布 (21・10 a), (21・10 c) に関する $P_m(\boldsymbol{x})$ の平均値が局所平衡分布に関する平均値に一致すること，すなわち，

$$\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle = \langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l \tag{21・15}$$

を要請すれば十分である．(21・15) は，パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ を決定する条件を与える．このとき，

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta F_m(\boldsymbol{x}, t)} = -\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l = -\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle, \tag{21・16}$$

ただし，

$$Q_l = \mathrm{tr}\exp\left[-\sum_m \int F_m(\boldsymbol{x}, t) P_m(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]. \tag{21・16 a}$$

熱力学的パラメタの同様な定義は，気体の運動論的理論でよく知られている．不可逆過程の理論では，Green[14]，森[30]，MacLennan[37−40] らが，この方法を用いている．

パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ をこのように定義するのは，非平衡状態の熱力学関数という概念を導入することに対応する[70,14]．非平衡状態の熱力学関数とは，局所平衡状態の熱力学関数のことであり，それは，与えられた非平衡状態を特徴づける物理量 $\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle$ によって決められる．局所平衡状態は，一定の仮想的な外部場の中での平衡状態としてとらえられる[9]．

局所パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ に依存する統計演算子 (21・10 a)-(21・10 e) を導入するのは，系の巨視的状態を表わすのに十分なパラメタがとってあり，局所的な力学的量のゆらぎがあまり大きくないという仮定に基づいている．方法の適用条件は，次のように定式化される：

系の巨視的状態をパラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ で表わすことができるならば，それに対応する統計演算子は (21・10 a) の形になる．

パラメタ $F_m(\boldsymbol{x}, t)$ が (21・6 a) を表わすなら，統計演算子は流体力学的段階を記述するのに適用できるが，しかし，$F_m(\boldsymbol{x}, t)$ としては (21・6 a) に限る必要はない．この方

法は，他のもっと一般的なパラメタを選んでも適用できる．たとえば，統計演算子が運動論的段階を記述するようにパラメタを選ぶこともできる．そのようにして一般化された運動論的方程式を導くこともできる[56]（25節参照）．

ゆらぎが大きければ，状態は力学的な量の平均だけでなく，それらの分散によっても特徴づけられる．そして，分散はまた，巨視的状態を特徴づける熱力学的パラメタとみなされる．統計集団の表現しうる範囲は，どこまでパラメタをつくすかによって決まる．たとえば，速度の平均値のみによって特徴づけられる統計集団は，乱流運動を表わすことはできない．それを表わすには，速度のランダム場とその相関を導入することが必要である．

21・3　局所的な運動の積分の意味

(21・6)，(21・7) の形の局所的な運動の積分の意味について，なお若干つけ加えておく．

演算子 $P_m(\boldsymbol{x}, t)$ に対して，極限 $\lim_{t\to-\infty} P_m(\boldsymbol{x}, t)$ が存在するものと仮定すると，不変部分を取り出す操作は，時間に関して平均化する操作と一致する．すなわち

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\varepsilon\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t} P_m(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}t=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-T}^{0} P_m(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}t=P_m(\boldsymbol{x}, -\infty).$$

タウバーの定理[88,239]にしたがって，これらの極限のうちの一つが存在し，$P_m(\boldsymbol{x}, t)$ が下限をもつならば，２番目の極限もやはり存在し，１番目の極限に等しい．

実際には，$\lim_{t\to-\infty} P_m(\boldsymbol{x}, t)$ は完全には決まらず，観測量を表わす任意の演算子 A に対して表式

$$\langle A\rangle=Q^{-1}\,\mathrm{tr}\left\{A\exp\left[-\sum_m\int\overline{F_m(\boldsymbol{x}, t)P_m(\boldsymbol{x})}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]\right\}$$

の極限が存在するだけである．ただし，まず極限 $V\to\infty$ をとり，次に極限 $\varepsilon\to 0$ をとる．したがって，タウバーの定理は利用できず，一般に，不変部分を取り出す操作を時間平均で置き換えることはできない．この置き換えを行なうと，やはり局所的な運動の積分が得られるが，その時間平均は，広義積分の別の定義を与えて意味をもつようになる：

$$\overline{P_m(\boldsymbol{x})}=\frac{1}{T}\int_{-T}^{0} P_m(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}t=P_m(\boldsymbol{x})+\int_{-T}^{0}\left(1+\frac{t}{T}\right)\nabla\cdot j_m(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}t, \qquad (21\cdot 17)$$

すなわち，(21・7) と同様，Abel ではなく Cesaro の意味の積分である．

(21・17) の量は，$T\to\infty$ で保存される．実際に，

$$\lim_{T\to\infty}\overline{\dot{P}_m(\boldsymbol{x})}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-T}^{0}\dot{P}_m(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}t$$

$$=\lim_{T\to\infty}\frac{P_m(x,0)-P_m(x,-T)}{T}=0$$

である．

22・3項で確かめられるように，（21・17）の形の局所的な運動の積分を用いるのは，あまり便利ではない．なぜなら，得られた積分の意味の補足的定義が必要となるからである．

式（21・17）は，力学変数の普通の時間の平滑化に対応し，時間的に因果的粗視化に対応する．

（21・6），（21・7）の型の局所的な運動の積分の選び方は，一意的ではない．たとえば，局所的な運動の積分を，（21・6），（21・7）のような遅延型ではなく，先進型

$$\overline{P_m'(x)}=P_m(x)-\int_0^\infty e^{-\varepsilon t}\nabla\cdot j(x,t)\mathrm{d}t \tag{21・18}$$

に選ぶこともできる．あるいは，遅延解と先進解の重ね合わせた形に選ぶこともできる．

（21・18）の量は，（21・8）に類似した関係式

$$\frac{\partial\overline{P_m'(x,t)}}{\partial t}=-\varepsilon\int_0^\infty e^{-\varepsilon t'}\nabla j_m(x,t+t')\mathrm{d}t'$$

があるので，$\varepsilon\to0$ のとき，（21・7a）と同様保存される．

（22・4）で確かめられるように，先進型（21・18）の局所的運動の積分は，局所的エントロピー生成の増加ではなく減少を伴うので，統計演算子をつくるとき，（21・18）の選び方は放棄しなければならない*．

すでにふれたように，遅延型の局所的運動の積分の選び方は，リウヴィル方程式の先進解を除く境界条件を置くこと，すなわち，因果的条件を課することに対応している．これはまた，散乱の理論での境界条件の選び方と密接に関係している．この関係は，Gell-Mann と Goldberger[84,85] の散乱の理論の境界条件と比較するといっそう明らかになる．なお，Gell-Mann と Goldberger の説明によると，シュレーディンガー方程式の遅延解は，（21・6），（21・7）形の積分で極限 $V\to\infty$ をとった後で，極限 $\varepsilon\to0$ をとることによって選び出される（付録 I と III 参照）．

非平衡統計演算子（21・10a）が，（21・14）の局所平衡演算子の不変部分に一致する

---

* 先進型の解を選ぶと，時間微分の前の符号が逆の，一般的な熱伝導率の方程式

$$-c\frac{\partial T^+}{\partial t}=\kappa\nabla^2T^+$$

になる．共役温度 T^+ は，変分原理[87] を公式化するための補助的な概念として便利である．同様に，他の量に対しても，共役な方程式を導入することができる．

こと，すなわち，次の関係

$$\ln\rho=\overline{\ln\rho_l}=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\ln\rho_l(t+t_1,\ t_1)dt_1 \tag{21・19}$$

が成り立つことを示す．ただし，極限 $V\to\infty$ をとった後，極限 $\varepsilon\to 0$ をとる．ρ_l の最初の変数は，パラメタを通しての時間依存性を示し，2番目の変数は演算子のハイゼンベルク表示による時間依存性を示している．すなわち，

$$\ln\rho_l(t+t_1,\ t_1)=-\Phi_l(t+t_1)-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)d\boldsymbol{x}, \tag{21・20}$$

ただし，

$$\Phi_l(t+t_1)=\ln\operatorname{tr}\exp\left[-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)P_m(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}\right] \tag{21・21}$$

である．(21・20) を考慮して，(21・19) は，

$$\rho=\exp\left[-\Phi-\sum_m\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\int e^{\varepsilon t_1}F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)dt_1d\boldsymbol{x}\right] \tag{21・22}$$

の形に書ける．ただし，

$$\begin{aligned}\Phi&=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\Phi_l(t+t_1)dt_1\\&=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}dt_1e^{\varepsilon t_1}\ln\operatorname{tr}\exp\left[-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)P_m(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}\right]\end{aligned} \tag{21・23}$$

である．他方，不変部分が取り出された後でも，規格化は保存されなければならないから，

$$\Phi=\ln\operatorname{tr}\exp\left[-\sum_m\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\int e^{\varepsilon t_1}F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)dt_1d\boldsymbol{x}\right] \tag{21・24}$$

が得られる．(21・23) から

$$\delta\Phi=-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\int e^{\varepsilon t_1}\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l^{t+t_1}\delta F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)dt_1d\boldsymbol{x} \tag{21・25}$$

が導かれ，(21・24) から

$$\delta\Phi=-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\int e^{\varepsilon t_1}\langle P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)\rangle^t\,\delta F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)dt_1d\boldsymbol{x} \tag{21・25 a}$$

が導かれる．

したがって，次の条件

$$\langle P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)\rangle^t=\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle_l^{t+t_1} \tag{21・26}$$

が満たされれば，変分 (21・25)，(21・25 a) とが一致するので，規格化が保存される．統計平衡の場合も，(21・23)，(21・24) はやはり一致する．

このように，すでに熱力学的等式を満たすようにとられた条件（21・15）は，局所平衡演算子から不変部分を取り出した後の規格化の保存条件から得られる（文献 184, 185, 188 参照).

統計演算子（21・19）の簡単な解釈をさらに与えておく．それを次のように書き直す：

$$\ln\rho=\int_{-\infty}^{t}\frac{1}{\tau}e^{-(t-t_0)/\tau}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}\ln\rho_l(t_0,\ 0)e^{iH(t-t_0)/\hbar}dt_0.$$

ただし，$\tau=1/\varepsilon$ および $t_0=t+t_1$ である．この意味を考えると，まず時刻 t_0 から出発して，$\ln\rho$ は時刻 t までハミルトニアン H で自由に発展し，その後で熱源との相互作用の影響で，確率 $W(t,t_0)=(1/\tau)\exp[-(t-t_0)/\tau]$ でランダムな遷移を起こす．τ はポアソン分布 $W(t,\ t_0)$ に従う，そのランダムな力間の平均時間を表わす．真の分布は，すべての初期時間を確率 $W(t,\ t_0)$ でさらに平均して得られる．

22. テンソル過程，ベクトル過程，スカラー過程．多成分流体の流体力学，熱伝導，および拡散の方程式

この節では，多成分流体の例に対して，流れと熱力学的な力の間の線形関係，エントロピー生成と輸送方程式を求める．流れと熱力学的な力が，テンソル（ずれ粘性）か，ベクトル（熱伝導，拡散，熱拡散，デュフォール効果）か，スカラー（体積粘性）であるかによって，テンソル，ベクトル，またはスカラーの輸送過程をしらべることになる．

22・1 多成分流体の輸送過程：統計演算子

統計演算子が（21・10 c）の形をとるときの等方性の多成分系（液体あるいは気体）で，エネルギー，運動量，粒子数の輸送過程を考える：

$$\rho=Q^{-1}\exp\Big\{-\sum_m\int\Big[F_m(\boldsymbol{x},\ t)P_m(\boldsymbol{x})-\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\Big(\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot\nabla F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)+P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)\times\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t}\Big)dt_1\Big]d\boldsymbol{x}\Big\},\tag{22・1}$$

ただし，

$$\begin{aligned}&F_0(\boldsymbol{x},\ t)=\beta(\boldsymbol{x},\ t), && P_0(\boldsymbol{x})=H(\boldsymbol{x}),\\ &F_1(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t), && P_1(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}),\end{aligned}\tag{22・1 a}$$

$$F_{i+1}(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta(\boldsymbol{x},\ t)\left[\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)-\frac{m_i}{2}v^2(\boldsymbol{x},\ t)\right],\qquad P_{i+1}(\boldsymbol{x})=n_i(\boldsymbol{x}),$$

$$j_0(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x}),\qquad j_1(\boldsymbol{x})=T(\boldsymbol{x}),\qquad j_{i+1}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\qquad (i\geq 1).$$

(22・1) の中の指数関数は，熱力学的な力の勾配のほかに，それらの時間微分を含んでいる．後者は，流体力学方程式を使って勾配を用いて表わすこともできる[38]．

局所的な近似に限定して，点 $\boldsymbol{x}$ の圧力 $p(\boldsymbol{x})$ が同じ点の量 $\beta(\boldsymbol{x})$，$\nu_i(\boldsymbol{x})$ の関数，すなわち $p(\boldsymbol{x})=p(\beta(\boldsymbol{x}),\ \cdots,\ \nu_i(\boldsymbol{x}),\ \cdots)$，したがって，

$$\nabla p=\frac{\partial p}{\partial\beta}\nabla\beta+\sum_i\frac{\partial p}{\partial\nu_i}\nabla\nu_i \tag{22・2}$$

と仮定しよう．この仮定は，臨界点近傍で破綻するだろう（20・4 項参照）．(22・2) を考慮すると，方程式系（20・69 b）の最後の式，すなわち，オイラーの方程式は

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial p}{\partial\beta}\nabla\beta-\frac{1}{\langle\rho\rangle}\sum_i\frac{\partial p}{\partial\nu_i}\nabla\nu_i \tag{22・3}$$

の形になる．ここで，

$$\langle\rho\rangle=\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle,$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla$$

は時間に関する全微分である．熱力学的等式（20・72 a）を使う．これらの等式は，(20・71 b)，(20・71 d)，(20・69 c) を考慮すると

$$\frac{\partial\beta p}{\partial\beta}=-u,\qquad \frac{\partial\beta p}{\partial\nu_i}=n_i, \tag{22・4}$$

あるいは

$$\frac{\partial p}{\partial\beta}=-\frac{u+p}{\beta},\qquad \frac{\partial p}{\partial\nu_i}=\frac{n_i}{\beta} \tag{22・4 a}$$

となる．ただし，

$$u=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l$$

はエネルギー密度，

$$n_i=\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l$$

は粒子数密度である．(22・3) を

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=\frac{u+p}{\langle\rho\rangle\beta}\nabla\beta-\sum_i\frac{n_i}{\langle\rho\rangle\beta}\nabla\nu_i. \tag{22・5}$$

の形に書く．このようにして，速度の時間微分は，熱力学的パラメタ β, ν_i と速度 $\boldsymbol{v}$ の勾配を通して表わされる．

同様にして，$\partial\beta/\partial t$ も，これらの勾配を通して表わすことができる．前の場合と同様，

局所的近似に限って，すなわち，$\beta(\boldsymbol{x})=\beta(u(\boldsymbol{x}), \cdots, n_i(\boldsymbol{x}), \cdots)$ を仮定して

$$\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\beta}{\partial u}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}+\sum_i\frac{\partial\beta}{\partial n_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \tag{22・6}$$

が，あるいは，(20・69 b) の第1式と第2式を使って，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}&=-(u+p)\frac{\partial\beta}{\partial u}\operatorname{div}\boldsymbol{v}-\sum_i\frac{\partial\beta}{\partial n_i}n_i\operatorname{div}\boldsymbol{v}\\&=\left(\frac{\partial p}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial u}-\sum_i\frac{\partial p}{\partial\nu_i}\frac{\partial\beta}{\partial n_i}\right)\beta\operatorname{div}\boldsymbol{v}\end{aligned} \tag{22・6 a}$$

が得られる．ここに，熱力学的等式 (22・4 a) を考慮した．

(20・35) によれば，次式が成り立つ：

$$\beta=\frac{\partial S}{\partial u},\qquad -\nu_i=\frac{\partial S}{\partial n_i}, \tag{22・7}$$

ただし，S は u, n_i の関数としてのエントロピーである．したがって，β と ν_i は熱力学的等式

$$\frac{\partial\beta}{\partial n_i}=-\frac{\partial\nu_i}{\partial u}=\frac{\partial^2 S}{\partial u\partial n_i} \tag{22・7 a}$$

によって関係づけられる．ゆえに，(22・6 a) を

$$\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\partial p}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial u}+\sum_i\frac{\partial p}{\partial\nu_i}\frac{\partial\nu_i}{\partial u}\right)\beta\operatorname{div}\boldsymbol{v}=\beta\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n\operatorname{div}\boldsymbol{v} \tag{22・8}$$

の形に書き換えることができる．すなわち，β の時間に関する全微分は，$\boldsymbol{v}\cdot\nabla\beta$ と $\operatorname{div}\boldsymbol{v}$ によって表わされる．

さらに，$\nu_i(\boldsymbol{x})=\nu_i(u(\boldsymbol{x}), \cdots, n_k(\boldsymbol{x}), \cdots)$ を仮定すると

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\nu_i}{\mathrm{d}t}&=\frac{\partial\nu_i}{\partial u}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}+\sum_k\frac{\partial\nu_i}{\partial n_k}\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}\\&=-\frac{\partial\nu_i}{\partial u}(u+p)\operatorname{div}\boldsymbol{v}-\sum_k\frac{\partial\nu_i}{\partial n_k}n_k\operatorname{div}\boldsymbol{v}\end{aligned} \tag{22・9}$$

が得られる．あるいは，(22・4 a)，(22・7)，および (22・7 a) と同様に導出された熱力学的等式

$$\frac{\partial\nu_i}{\partial n_k}=\frac{\partial\nu_k}{\partial n_i} \tag{22・9 a}$$

を考慮すると，次の式が得られる：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\nu_i}{\mathrm{d}t}&=\left(\frac{\partial p}{\partial\beta}\frac{\partial\nu_i}{\partial u}-\sum_k\frac{\partial p}{\partial\nu_k}\frac{\partial\nu_i}{\partial n_k}\right)\beta\operatorname{div}\boldsymbol{v}\\&=\beta\left(\frac{\partial p}{\partial\beta}\frac{\partial\nu_i}{\partial u}-\sum_k\frac{\partial p}{\partial\nu_k}\frac{\partial\nu_k}{\partial n_i}\right)\operatorname{div}\boldsymbol{v}\end{aligned}$$

$$=-\beta\left(\frac{\partial p}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial n_i}+\sum_k \frac{\partial p}{\partial \nu_k}\frac{\partial \nu_k}{\partial n_i}\right)\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}=-\beta\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u \mathrm{div}\,\boldsymbol{v}. \tag{22・9 b}$$

結局，熱力学的パラメタの時間微分に対して，理想流体の流体力学的近似で

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}&=\beta\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n \mathrm{div}\,\boldsymbol{v},\\
\frac{\mathrm{d}\nu_i}{\mathrm{d}t}&=-\beta\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u \mathrm{div}\,\boldsymbol{v},\\
\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}&=\frac{u+p}{\langle\rho\rangle\beta}\nabla\beta-\sum_i \frac{n_i}{\langle\rho\rangle\beta}\nabla\nu_i
\end{aligned} \tag{22・10}$$

が得られる．

次に，式 (22・1) の指数の中に出てくる和

$$\sum_m \boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x})\cdot\nabla F_m(\boldsymbol{x},\ t)$$

を，$\nabla\beta$, $\nabla\nu_i=\nabla\beta\mu_i$, $\nabla\boldsymbol{v}$ によって表わす：

$$\begin{aligned}
\sum_m \boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x})\cdot\nabla F_m&=\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\beta-\sum_i \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\beta\left(\mu_i-\frac{m_i v^2}{2}\right)-T(\boldsymbol{x}):\nabla\beta\boldsymbol{v}\\
&=\left[\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})-T(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}+\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\frac{v^2}{2}\right]\cdot\nabla\beta-\sum_i \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\nu_i\\
&\quad-\beta[T(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})]:\nabla\boldsymbol{v},
\end{aligned} \tag{22・11}$$

あるいは，

$$\begin{aligned}
&\sum_m \boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x})\cdot\nabla F_m\\
&=-\frac{\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\langle\rho\rangle}\cdot\beta\nabla p+\left[\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})-T(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}+\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\frac{v^2}{2}-\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\right]\cdot\nabla\beta\\
&\quad-\sum_i\left[\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})-\frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\right]\cdot\nabla\nu_i-\beta[T(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})]:\nabla\boldsymbol{v}
\end{aligned} \tag{22・11 a}$$

である．なぜなら，(22・2)，(22・4 a) を考慮すると，圧力勾配に対して

$$\nabla p=-\frac{u+p}{\beta}\nabla\beta+\sum_i \frac{\langle n_i\rangle}{\beta}\nabla\nu_i \tag{22・11 b}$$

が成り立つからである．局所平衡状態に関して平均すると，$\nabla\nu_i$ の係数はゼロになるので，このような書き方が便利である：

$$\langle \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\rangle_l-\frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\langle \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\rangle_l-\langle n_i\rangle\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=0.$$

ここで，

$$\sum_m P_m(\boldsymbol{x})\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t},$$

すなわち，(22・1) の指数の中の第2項を，$\nabla\beta$, $\nabla\nu_i$, $\nabla \boldsymbol{v}$ によって表わす．そのとき

$$\sum_m P_m(\boldsymbol{x})\frac{\partial F_m}{\partial t}=H(\boldsymbol{x})\frac{\partial\beta}{\partial t}-\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\cdot\frac{\partial\beta\boldsymbol{v}}{\partial t}-\sum_i n_i(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial t}\beta\left(\mu_i-\frac{m_i v^2}{2}\right)$$

$$=H'(\boldsymbol{x})\frac{\partial\beta}{\partial t}-\sum_i n_i(\boldsymbol{x})\frac{\partial\nu_i}{\partial t}-\beta\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t} \qquad (22\cdot 12)$$

が得られる．ただし，次の量

$$H'(\boldsymbol{x})=H(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}+\rho(\boldsymbol{x})\frac{v^2}{2}, \qquad \boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})-\rho(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v} \qquad (22\cdot 12\,\mathrm{a})$$

は質量速度 $\boldsymbol{v}$ で動く系のエネルギーと運動量の密度である [(20・66)，(20・67) 参照]．(22・10) の $\partial\beta/\partial t$, $\partial\nu_i/\partial t$, $\partial\boldsymbol{v}/\partial t$ の表式を (22・12) に代入し (22・11 b) を考慮すると，

$$\sum_m P_m(\boldsymbol{x})\frac{\partial F_m}{\partial t}=\frac{\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\langle p\rangle}\cdot\beta\nabla p-\left[H'(\boldsymbol{x})-\frac{\rho(\boldsymbol{x})}{\langle\rho\rangle}(u+p)\right]\boldsymbol{v}\cdot\nabla\beta$$

$$+\sum_i\left(n_i(\boldsymbol{x})-\langle n_i\rangle\frac{\rho(\boldsymbol{x})}{\langle\rho\rangle}\right)\boldsymbol{v}\cdot\nabla\nu_i$$

$$+\beta\left[H'(\boldsymbol{x})\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n U+\sum_i n_i(\boldsymbol{x})\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u U+\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}\right]:\nabla\boldsymbol{v},$$

$$(22\cdot 12\mathrm{b})$$

ここに，U は単位テンソルである．(22・11 a) と (22・12 b) をまとめ，圧力勾配を伴う項が互いに打ち消し合うことに注意する：

$$\sum_m\left[\boldsymbol{j}_m(\boldsymbol{x})\cdot\nabla F_m+P_m(\boldsymbol{x})\frac{\partial F_m}{\partial t}\right]$$

$$=\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\beta-\beta\boldsymbol{j}^1(\boldsymbol{x}):\nabla\boldsymbol{v}-\sum_i\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\nu_i=\sum_m \boldsymbol{j}^m(\boldsymbol{x})\cdot X_m(\boldsymbol{x}), \qquad (22\cdot 13)$$

ただし，

$$\boldsymbol{j}^0(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_H{}'(\boldsymbol{x})-\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x}),$$

$$\boldsymbol{j}^1(\boldsymbol{x})=T'(\boldsymbol{x})-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n H'(\boldsymbol{x})U-\sum_i\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u n_i(\boldsymbol{x})U, \qquad (22\cdot 13\,\mathrm{a})$$

$$\boldsymbol{j}^{i+1}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i{}'(\boldsymbol{x})-\frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}'(\boldsymbol{x}) \qquad (i\geq 1)$$

は，熱流，粘性流，および拡散流の演算子で，

$$X_0(\boldsymbol{x},\,t)=\nabla\beta(\boldsymbol{x},\,t),$$

$$X_1(\boldsymbol{x},\,t)=-\beta(\boldsymbol{x},\,t)\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\,t), \qquad (22\cdot 13\,\mathrm{b})$$

$$X_{i+1}(\boldsymbol{x},\,t)=-\nabla\nu_i(\boldsymbol{x},\,t)=-\nabla\beta(\boldsymbol{x},\,t)\mu_i(\boldsymbol{x},\,t) \qquad (i\geq 1)$$

は，それらに対応する熱力学的な力である．

(22・13)-(22・13 b) を考慮すると，統計演算子 (22・1) は次のように書ける：

$$\rho=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_m\int\left[F_m(\boldsymbol{x},\ t)P_m(\boldsymbol{x})\right.\right.$$
$$\left.\left.-\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1}j^m(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot X_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)dt_1\right]d\boldsymbol{x}\right\}. \qquad (22\cdot 14)$$

この表式は（22・1）とは違って，指数関数の肩において熱力学的パラメタの勾配の1次までの精度の近似式である．なぜならば，熱力学的パラメタの時間微分を，理想流体の流体力学方程式（22・10）を使って消去したからである．より高次の近似として，粘性，熱伝導，拡散を含む流体力学方程式を用いて時間微分を消去すれば，（22・14）の指数関数の肩には F_m の高次の空間微分の項が含まれるはずである．（22・14）を導くさいに行なったもう一つの近似は，局所形の熱力学的関係式を用いたことである．

22・2　流れと熱力学的な力の間の線形関係

熱力学的な力が小さい場合には，（22・14）を使って平均の流れと熱力学的な力を結びつける非局所形の，しかも時間的に遅延のある線形関係式が得られる．

統計演算子（22・14）を

$$\rho=Q^{-1}e^{-A-B} \qquad (22\cdot 15)$$

の形に書く．ただし，

$$A=\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)P_m(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x},$$

$$B=-\sum_m\iint_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1}j^m(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot X_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)d\boldsymbol{x}dt_1$$

であり，12節と同じ方法にしたがって，e^{-A-B} を B のべきで級数展開する．このためには

$$e^{-(A+B)\tau}=K(\tau)e^{-A\tau} \qquad (22\cdot 16)$$

とおいて，演算子 $K(\tau)$ を導入すると便利である．この関係式は，初期条件 $K(0)=1$ に対する演算子方程式

$$K(\tau)=1-\int_0^\tau K(\tau_1)e^{-A\tau_1}Be^{A\tau_1}d\tau_1 \qquad (22\cdot 17)$$

に等価である．この方程式を逐次近似して，B に関する線形近似として次の結果が得られる：

$$e^{-A-B}=e^{-A}-\int_0^1 e^{-A\tau}Be^{A\tau}e^{-A}d\tau,$$

$$\rho=\frac{e^{-A}-\int_0^1 e^{-A\tau}Be^{A\tau}e^{-A}d\tau}{\mathrm{tr}\,e^{-A}-\int_0^1 \mathrm{tr}(e^{-A\tau}Be^{A\tau}e^{-A})d\tau}$$

$$\simeq\left[1-\int_0^1(\mathrm{e}^{-A\tau}B\mathrm{e}^{A\tau}-\langle\mathrm{e}^{-A\tau}B\mathrm{e}^{A\tau}\rangle_l)\mathrm{d}\tau\right]\rho_l, \tag{22・18}$$

ただし, ρ_l は次のように定義されている:

$$\rho_l=\mathrm{e}^{-A}/\mathrm{tr}\,\mathrm{e}^{-A}, \tag{21・18 a}$$

また,

$$\langle\cdots\rangle_l=\mathrm{tr}\,(\rho_l\cdots) \tag{22・18 b}$$

は, 局所平衡分布 (21・14), (22・18 a) に関する平均を表わしている.

(22・18) を使うと, 流れの平均に対して

$$\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle$$
$$=\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_n\iint_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}(j^m(\boldsymbol{x}),\ j^n(\boldsymbol{x}',\ t'-t))\cdot X_n(\boldsymbol{x}',\ t')\mathrm{d}t'\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \tag{22・19}$$

が得られる. ここで,

$$(j^m(\boldsymbol{x}),\ j^n(\boldsymbol{x}',\ t))$$
$$=\beta^{-1}\int_0^\beta\langle j^m(\boldsymbol{x})[j^n(\boldsymbol{x}',\ t,\ i\tau)-\langle j^n(\boldsymbol{x}',\ t)\rangle_l]\rangle_l\mathrm{d}\tau \tag{22・19 a}$$

は量子的時間相関関数である. また, 次の表示を用いた:

$$j^n(\boldsymbol{x}',\ t,\ i\tau)=\mathrm{e}^{-\beta^{-1}A\tau}j^n(\boldsymbol{x}',\ t)\mathrm{e}^{\beta^{-1}A\tau}. \tag{22・19 b}$$

流れと熱力学的な力の間の線形関係 (22・19) は, 遅延的で非局所的である.

熱力学的な力が周波数 ω で, 周期的に時間に依存するとしよう:

$$X_n(\boldsymbol{x}',\ t')=X_n(\boldsymbol{x}')\cos\omega t'.$$

このとき, 流れの期待値は次のようになる:

$$\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle=\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_n\mathrm{Re}\,\mathrm{e}^{i\omega t}\iint_{-\infty}^t\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}$$
$$\times(j^m(\boldsymbol{x}),\ j^n(\boldsymbol{x}',\ t'-t))\cdot X_n(\boldsymbol{x}')\mathrm{e}^{i\omega(t'-t)}\mathrm{d}t'\mathrm{d}\boldsymbol{x}'. \tag{22・19 c}$$

(22・19 c) において, 量子的相関関数のフーリエ成分が, 運動論的係数を与える. すなわち, 遅延を考慮すると, 運動論的係数の分散を与えることになる[89,90,233].

遅延を無視すれば, つまり, $X_n(\boldsymbol{x}',\ t')$ が流れの間の相関が減衰する時間内にあまり変化しないものとすれば, 点 $t'=t$ では, 熱力学的な力を時間に関する積分記号の外に出すことができる. そうすると, 熱力学的な力と流れとの間に遅延はないが, 非局所的性質を帯びた線形関係式が得られる:

$$\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle=\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_n\int L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_n(\boldsymbol{x}',\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{22・20}$$

ただし，

$$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(j^m(\boldsymbol{x}),\ j^n(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}t \tag{22・20a}$$

は運動論的係数である．

線形近似で求めた運動論的係数の表式（22・20 a）において，場所に依存する変数 $F_m(\boldsymbol{x})$ を代入するか，あるいは，それらの空間平均を代入した統計平衡の演算子 ρ_0（21・13）に関する平均によって，局所平衡分布に関する平均を置き換えることができる．こうして運動論的係数に対して，次式が得られる：

$$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')$$
$$=\beta^{-1}\int_0^{\beta}\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}\langle j^m(\boldsymbol{x})[j^n(\boldsymbol{x}',\ t+i\hbar\tau)-\langle j^n(\boldsymbol{x}')\rangle_0]\rangle_0\,\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t, \tag{22・20b}$$

ただし，

$$\langle\cdots\rangle_0=\mathrm{tr}\,(\rho_0\cdots)$$

である．

流れは，成分 n の全粒子数 N_n と可換であると仮定しよう：

$$[j^m,\ N_n]=0.$$

これは，一般に成り立つ式である．

運動論的係数の表式（22・20 b）と，因果的平均でなく通常の平均を用いて森[29-31]によって得られた次の結果とは少し異なる：

$$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=\beta^{-1}\int_0^{\beta}\int_0^{T}\left(1-\frac{t}{T}\right)\langle j^n(\boldsymbol{x})[j^m(\boldsymbol{x}',\ t+i\hbar\tau)-\langle j^m(\boldsymbol{x}')\rangle_0]\rangle_0\,\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t.$$

その相違は，ここの積分が，森のように Cesaro の意味でなく，Abel の意味で定義されているという点だけである．このことは，（16・17）を考慮して，置換 $t\to -t,\ \tau\to\beta-\tau$ により容易に確かめられる．

非局所性を無視すれば，すなわち，$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')$ がはっきりと 0 でないような相関距離の範囲では，熱力学的な力がほとんど変化しないとすれば，（22・20）において $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}$ として $X_n(\boldsymbol{x}',\ t)$ を空間積分の記号の外に出すことができる．そうすると，次のようになる：

$$\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle=\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_n L_{mn}(\boldsymbol{x})\cdot X_n(\boldsymbol{x}), \tag{22・20c}$$

ただし，

$$L_{mn}(\boldsymbol{x})=\int L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \tag{22・20d}$$

である．

(22・20) から，熱流，粘性流，拡散流の平均に対し，

$$\langle \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\rangle=\langle \boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})\rangle=\sum_n \int L_{0n}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_n(\boldsymbol{x}',\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$

$$\langle T'(\boldsymbol{x})\rangle=\langle T'(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_n \int L_{1n}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_n(\boldsymbol{x}',\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{22・20 e}$$

$$\langle \boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\rangle=\langle \boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})\rangle=\sum_n \int L_{in}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_n(\boldsymbol{x}',\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (i\geq 1)$$

が得られる．なぜならば，(20・65) にしたがって，

$$\langle \boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle \boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})\rangle_l=0$$

だからである．

局所近似では，線形関係式は，積分的な関係でなしに単に代数的な関係式となる：

$$\langle \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\rangle=\langle \boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})\rangle=\sum_n L_{0n}(\boldsymbol{x})\cdot X_n(\boldsymbol{x},\ t),$$

$$\langle T'(\boldsymbol{x})\rangle=\langle T'(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_n L_{1n}(\boldsymbol{x})\cdot X_n(\boldsymbol{x},\ t), \tag{22・20 f}$$

$$\langle \boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\rangle=\langle \boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})\rangle=\sum_n L_{in}(\boldsymbol{x})\cdot X_n(\boldsymbol{x},\ t) \qquad (i\geq 1).$$

(22・20 a) で，平均は次の局所平衡状態

$$\rho_l=Q_l{}^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)[H'(\boldsymbol{x})-\sum_i \mu_i(\boldsymbol{x},\ t)n_i'(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \tag{22・21}$$

に関して行なわれることに注意し，式 (22・13 a)，(22・21) のプライムを省略してもよい．すなわち，

$$\boldsymbol{j}^0(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})-\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}),$$

$$\boldsymbol{j}^1(\boldsymbol{x})=T(\boldsymbol{x})-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n H(\boldsymbol{x})U-\sum_i\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u n_i(\boldsymbol{x})U, \tag{22・22}$$

$$\boldsymbol{j}^{i+1}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})-\frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}).$$

(22・20 a) の (22・21) に関する平均は

$$\rho_l=Q_l{}^{-1}\exp\left\{-\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)[H(\boldsymbol{x})-\sum_i \mu_i(\boldsymbol{x},\ t)n_i(\boldsymbol{x})]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \tag{22・21 a}$$

に関する平均で置き換えてよい．

熱力学的な力が空間的に一様である場合，線形関係式 (22・20) は，全体としての流れと熱力学的な力との間の関係式の形で表わすことができる：

$$\langle J^m\rangle=\langle J^m\rangle_l+\sum_n VL_{mn}\cdot X_n, \tag{22・23}$$

ただし，

$$J^m=\int j^m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{22・23 a}$$

は全体としての流れ，

$$L_{mn}=\frac{1}{V}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(J^m,\ J^n(t))\mathrm{d}t \tag{22・23 b}$$

は運動論的係数である．

22・3 オンサガーの相反関係

運動論的係数（22・20 b）は，2時間遅延グリーン関数（15・48）によって表わされる．もう一つ t' に関する積分を導入し，（22・20 b）を次のように書き直す：

$$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=\beta^{-1}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{t}\int_{0}^{\beta}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle j^m(\boldsymbol{x})\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}j^n(\boldsymbol{x}',\ t'+i\hbar\tau)\rangle_0\mathrm{d}t\mathrm{d}t'\mathrm{d}\tau,$$

ただし，$t\to-\infty$ で，流れの間の相関がゼロ，つまり，

$$\lim_{t\to-\infty}\langle j^m(\boldsymbol{x})j^n(\boldsymbol{x}',\ t)\rangle_0=\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle_0\langle j^n(\boldsymbol{x}')\rangle_0$$

を仮定した．

τ に関して積分を実行すると

$$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')$$
$$=\beta^{-1}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\frac{1}{i\hbar}[\langle j^m(\boldsymbol{x})j^n(\boldsymbol{x}',\ t'+i\hbar\beta)\rangle-\langle j^m(\boldsymbol{x})j^n(\boldsymbol{x}',\ t')\rangle]\mathrm{d}t\mathrm{d}t'$$

が得られる．ここで，$\langle\cdots\rangle$ の添字0を省略した．

積分記号の中の第1項では，等式（16・17）を使って $i\hbar\beta$ だけ時間をずらして演算子の順序を変えることができる．等式（16・17）は，この場合

$$\langle j^m(\boldsymbol{x})j^n(\boldsymbol{x}',\ t+i\hbar\beta)\rangle=\langle j^n(\boldsymbol{x}',\ t)j^m(\boldsymbol{x})\rangle$$

となり，これから

$$L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=-\beta^{-1}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\frac{1}{i\hbar}\langle[j^m(\boldsymbol{x}),\ j^n(\boldsymbol{x}',\ t')]\rangle\mathrm{d}t\mathrm{d}t'$$
$$=-\beta^{-1}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle\langle j^m(\boldsymbol{x})j^n(\boldsymbol{x}',\ t')\rangle\rangle^r\mathrm{d}t\mathrm{d}t' \tag{22・24}$$

が得られる．ただし，積分記号の中に，（16・1）の2時間遅延グリーン関数が入っている．（22・23 b）は同様の形で表わすことができる：

$$L_{mn}=-\frac{1}{\beta V}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle\langle J^mJ^n(t')\rangle\rangle^r\mathrm{d}t\mathrm{d}t'. \tag{22・24 a}$$

運動論的係数に対するオンサガーの関係式は，（22・24），（22・24 a），および磁場反転

$\boldsymbol{H}\to-\boldsymbol{H}$ と時間反転 $t\to-t$ を同時に行なったとき，ハミルトニアンが不変であることから直接導かれる．流れの演算子はエルミートであるからグリーン関数の対称性（16・50）によって

$$\langle\langle j^n(\boldsymbol{x})j^m(\boldsymbol{x}',t')\rangle\rangle_{\boldsymbol{H}}=\langle\langle j^m(\boldsymbol{x}')j^n(\boldsymbol{x},t')\rangle\rangle_{-\boldsymbol{H}}$$

が導かれる．したがって，運動論的係数に対して，オンサガーの相反関係

$$\begin{aligned}L_{mn}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\boldsymbol{H})&=L_{nm}(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x},-\boldsymbol{H}),\\ L_{mn}(\boldsymbol{H})&=L_{nm}(-\boldsymbol{H})\end{aligned}\qquad(22\cdot25)$$

が成り立つ．

系が一定の角速度 $\boldsymbol{\omega}$ で回転している場合には，その回転によって遠心力とコリオリの力が現われる．後者は速度が反転するとき符号を変えるので，時間反転にさいして，角速度の方向を反転しなければならない．したがって，この場合，オンサガーの相反関係は次のようになる：

$$\begin{aligned}L_{mn}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\boldsymbol{\omega})&=L_{nm}(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x},-\boldsymbol{\omega}),\\ L_{mn}(\boldsymbol{\omega})&=L_{nm}(-\boldsymbol{\omega}).\end{aligned}\qquad(22\cdot25\,\mathrm{a})$$

運動論的係数（22・20b）が有限な値をもつための条件を考察してみよう．これらの表式と（17・35）は，$t\to-t$，$\tau\to\beta-\tau$ と置き換えると明らかなように，β^{-1} の因子は別として同じ形をしているので，（22・20b）は17・4項の式（17・35）と同様にして変形することができる．磁場は存在しないものとして，

$$L_{mn}=\frac{1}{2V}\int_{-\infty}^{\infty}\langle J^m(t)(J^n-\langle J^n\rangle)\rangle\mathrm{d}t=\frac{1}{2V}J_{mn}(0)\qquad(22\cdot26)$$

が得られる．すなわち，運動論的係数は，$\omega=0$ のとき流れの相関関数のスペクトル強度に比例し，この量が有限である散逸過程に対して有限である（167ページ脚注参照）．

すでに指摘したように［(21・17) 参照］，時間に関する特異積分を

$$\int_{-T}^{0}\left(1+\frac{t}{T}\right)\nabla\cdot j_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}t$$

において $T\to\infty$ の極限をとる意味に解釈して形式的に定義することもできる．しかしこのような積分の定義の仕方は，（22・20b）と比べるとあまり便利でないことを以下に示そう．この形式では運動論的係数に対しては，森の式[30]

$$L_{mn}=(\beta V)^{-1}\int_0^{\beta}\int_{-T}^{0}\left(1+\frac{t}{T}\right)\langle J^m(J^n(t+i\hbar\tau)-\langle J^n\rangle)\rangle\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t\qquad(22\cdot27)$$

が得られる．ここで，極限操作 $V\to\infty$ はすでに行なわれているものと仮定し，$T\to\infty$

のときの (2・27) の極限を計算する．このためには，量子的相関関数の一つの単振動成分に対してこの積分を調べれば十分である：すなわち

$$\int_{-T}^{0}\left(1+\frac{t}{T}\right)e^{-i\omega t}dt=-\frac{1}{i\omega}+\frac{1}{T\omega^2}(1-e^{i\omega T}). \qquad (22\cdot 27\,\mathrm{a})$$

(22・23 b) の運動論的係数に対して，この等式と (16・15) のスペクトル表示を使うと，

$$L_{mn}=\frac{1}{2\pi V}\int_{-\infty}^{\infty}J_{mn}(\omega)\frac{e^{\hbar\beta\omega}-1}{\hbar\beta\omega}\frac{d\omega}{-i\omega} \qquad (22\cdot 28)$$

が得られる．なぜなら，(22・27 a) の第2項の寄与は，$T\to\infty$ のときゼロになるからである．次の式

$$J_{mn}(\omega)\frac{e^{\hbar\beta\omega}-1}{\hbar\beta\omega}$$

は，$\omega\to 0$ のとき有限なので [$J_{mn}(0)$ は有限と仮定されている]，(22・28) の被積分関数は $\omega=0$ で極をもつ．したがって，(22・28) の積分は，厳密にいうと，積分路を決めないうちは定義されない．この積分にはっきりした意味を持たせるためには，$\omega\to\omega+i\varepsilon$ ($\varepsilon>0$，ω は実数) の置き換えをして，ω に関する積分路を上半平面へ実軸から $i\varepsilon$ だけ移す．そうすれば，

$$L_{mn}=\frac{1}{2\pi V}\int_{-\infty}^{\infty}J_{mn}(\omega)\frac{e^{\hbar\beta\omega}-1}{\hbar\beta\omega}\frac{d\omega}{-i(\omega+i\varepsilon)}=\frac{1}{2V}J_{mn}(0), \qquad (22\cdot 29)$$

すなわち，(22・20 b) の意味で積分を定義したときと同じ結果が得られる．

ω に関する積分路を上半平面へ $i\varepsilon$ だけ移すことは，減衰因子 $e^{\varepsilon t}$ を時間積分に導入することと等価である．このようにして，再び (22・20 b) の意味の積分の定義にもどることになる．因子 $[1+(t/T)]$ を導入することは，余計なことであることがわかった．

(22・27) の意味で積分を定義することは，時間的にならす手順 (21・17) と等価である．後者は非平衡過程の統計力学でしばしば応用されている (たとえば文献 13 の Kirkwood の論文)．以上の考察から，この手順は適当なものではなく，むしろ因果律的時間的平均化 (21・6) の方が優れていることがわかる．

22・4　非平衡過程のエントロピー生成

非平衡状態の熱力学関数の意味については，すでに，21・2 項でパラメタ $F_m(\boldsymbol{x},t)$ を選ぶときに考察した．ρ が式 (21・10) で与えられるとき，量 $-\langle\ln\rho\rangle$ をエントロピーとして選ぶことはできない．なぜなら，そのように定義したエントロピーは保存され，増加しないからである．非平衡状態のエントロピー (21・10)，(21・10 c) を，対応する局所

平衡状態

$$\rho_l = Q_l^{-1} \exp\left[-\sum_m \int F_m(\boldsymbol{x},\ t) P_m(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x} \right] \tag{22・30}$$

のエントロピーとして定義する．(22・30) の状態は，平均密度に対して $\rho(t)$ と同じ値を与えるということで特徴づけられる [(21・15) 参照]．すなわち，

$$S = -\langle \ln \rho_l \rangle_l = -\langle \ln \rho_l \rangle, \tag{22・31}$$

あるいは

$$\begin{aligned} S &= \Phi + \sum_m \int F_m(\boldsymbol{x},\ t) \langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle_l \mathrm{d}\boldsymbol{x} \\ &= \Phi + \sum_m \int F_m(\boldsymbol{x},\ t) \langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle \mathrm{d}\boldsymbol{x} \end{aligned} \tag{22・32}$$

を仮定する．ここで，

$$\Phi = \ln Q_l \tag{22・33}$$

は，局所平衡状態のマシュー-プランクの関数である．

量 $\langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle_l$ を任意に指定して，情報エントロピーを最大にするという条件から局所平衡状態を選んだ [(20・16) 参照]．$\langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle_l$ のこの任意性は，条件 (21・15) によって取り除かれる．

(22・31) によると，非平衡状態のエントロピーは，補助的な場 $F_m(\boldsymbol{x},\ t)$ の中で $\langle n(\boldsymbol{x}) \rangle$, $\langle H(\boldsymbol{x}) \rangle$, $\langle P(\boldsymbol{x}) \rangle$ のような力学的量 $\langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle$ に対して，与えられた非平衡状態と同じ密度分布を与えるような平衡状態のエントロピーである．このような非平衡状態の熱力学関数の解釈は，すでに，だいぶ以前に Leontovich[70] がゆらぎの理論で，非一様な密度 $\langle n(\boldsymbol{x}) \rangle$ をもつ状態に対して与えたものである．Luttinger[9] にしたがうと，不均一なエネルギー分布 $\langle H(\boldsymbol{x}) \rangle$ は（一般相対性理論を考慮して）重力場の作用の結果とみなすことができ，不均一な $\langle P(\boldsymbol{x}) \rangle$ はベクトル・ポテンシャルによる磁場の作用の結果とみなすことができる．

エントロピーを (22・32) のように定義すれば，熱力学的等式は保証される．実際に，

$$\frac{\delta \Phi}{\delta F_m(\boldsymbol{x},\ t)} = -\langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle_l = -\langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle, \tag{22・34}$$

したがって

$$\frac{\delta S}{\delta \langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle} = F_m(\boldsymbol{x},\ t), \tag{22・35}$$

ここで，$S = S\ (\cdots \langle P_m(\boldsymbol{x}) \rangle \cdots)$ で，これは (22・31) の定義が正しいことを保証する．

エントロピー (22・32) の時間変化を計算する：

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{\partial \Phi}{\partial t}+\sum_m \int \frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{x}+\sum_m \int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle \dot{P}_m(\boldsymbol{x})\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

(22・33) を微分して，次の式が得られる：

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}=-\sum_m \int \frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

これから

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\sum_m \int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle \dot{P}_m(\boldsymbol{x})\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{22・36}$$

保存則を使い，(22・36) を部分積分すると，

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\sum_m \int F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}+\sum_m \int \langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\nabla F_m(\boldsymbol{x},\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{22・36 a}$$

が得られる． ここで $\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$ は面積要素である． したがって，(22・36 a) の面積積分がゼロであってもエントロピーは変化する．すなわち，系のエントロピーは，エネルギー，運動量，粒子数とは違って保存しない．

(20・21 c)，(20・24 d) を考慮して，エントロピー $S(\boldsymbol{x})$ の密度を導入する：

$$S=\int S(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad \Phi=\int \beta(\boldsymbol{x},\ t)p(\boldsymbol{x},\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \tag{22・37}$$

$$S(\boldsymbol{x})=\sum_m F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle P_m(\boldsymbol{x})\rangle+\beta(\boldsymbol{x},\ t)p(\boldsymbol{x},\ t). \tag{22・37 a}$$

そのとき，(20・37) を利用して (20・36 a) からエントロピーのバランス方程式が導かれる：

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})+\sigma(\boldsymbol{x}), \tag{22・38}$$

ここで，

$$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})=\sum_m F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle+\beta(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)p(\boldsymbol{x}) \tag{22・38 a}$$

はエントロピーの流れの密度であり，

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_m (\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle-\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l)\cdot\nabla F_m(\boldsymbol{x},\ t) \tag{22・38 b}$$

はエントロピーの局所的生成， すなわちエントロピー源の密度である． 量 $S(\boldsymbol{x})$，$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})$，$\sigma(\boldsymbol{x})$ は t にも依存するが，簡単のため，この独立変数は省略した．(22・38 b) によると，エントロピー生成は，熱力学的な力と，それに共役な流れとの積の和に等しい．

局所的エントロピー生成 (22・38 b) は， 熱力学的な力 X_m (22・13 b) を用いて書ける：

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_m (\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle-\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l)\cdot\nabla F_m$$

$$=\langle \boldsymbol{j}_H'(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\nabla\beta-\beta(\langle T'(\boldsymbol{x})\rangle-\langle T'(\boldsymbol{x})\rangle_l):\nabla\boldsymbol{v}-\sum_{i=1}^{l}\langle \boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\nabla\nu_i$$

$$=\sum_m(\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle-\langle j^m(\boldsymbol{x})\rangle_l)\cdot X_m(\boldsymbol{x}), \qquad (22\cdot 39)$$

ただし，関係式（22・11）を用いた．また，$n(\boldsymbol{x})$, $H(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ の状態（22・1）での平均と，局所平衡状態における平均値が等しいことを用いた．

（20・74）を使うと，（22・38 a）より平均のエントロピーの流れは，

$$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x},t)=\sum_m F_m(\boldsymbol{x},t)\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle+\beta(\boldsymbol{x},t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$$

$$=S(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)+\beta(\boldsymbol{x},t)\langle \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\rangle$$

$$-\sum_i\langle \boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\rangle\beta(\boldsymbol{x},t)\left[\mu_i(\boldsymbol{x},t)-\frac{m_iv^2(\boldsymbol{x},t)}{2}\right] \qquad (22\cdot 40)$$

に等しい．ただし，$S(\boldsymbol{x})$ は，エントロピー密度（22・37 a）で，熱流，拡散，粘性流の平均は（22・20 e）あるいは（22・20 f）によって与えられる．（22・40）の第1項は対流を表わし，残りの項は不可逆輸送過程の寄与を表わしている．

（22・39）に線形関係（22・20）を代入すると，局所的エントロピーの生成の表式が得られる：

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_{m,n}\int L_{mn}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}'):X_n(\boldsymbol{x}',t)X_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}'. \qquad (22\cdot 41)$$

全エントロピー生成は正であること，すなわち，

$$\int\sigma(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\geq 0 \qquad (22\cdot 42)$$

であることを証明する．確かに，（22・42）は

$$\int\sigma(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(C,C(t))\mathrm{d}t\geq 0 \qquad (C^+=C) \qquad (22\cdot 42\,\mathrm{a})$$

の形に書くことができる．ここで，表記法

$$C=\sum_m\int j^m(\boldsymbol{x})\cdot X_m(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (22\cdot 42\,\mathrm{b})$$

を導入した．（22・42 a）が正であることは，自己共役演算子のスペクトル強度が正であることから導かれる［（16・18 a）参照］．（17・38）と同様に（22・42）を変換すると，$C=C^+$ なので，

$$\int\sigma(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle C(C(t)-\langle C\rangle_0)\rangle_0\mathrm{d}t>0 \qquad (22\cdot 43)$$

が得られる．

流体力学で通常用いられる局所近似で，熱力学的な力が相関的な長さの程度の距離で

あまり変化しない場合，全エントロピー生成だけでなく局所的な生成も正である．このとき

$$\sigma=\sum_{m,n}L_{mn}:X_nX_m. \qquad (22\cdot 44)$$

このように，エントロピー生成は，熱力学的な力の正値形式になる．

したがって，遅延性の局所的な運動の積分（21・6），（21・7 a）を選べば，エントロピーの増大の法則が導かれる．しかし，すでに指摘したように，この積分の選び方は一意的ではない．遅延型の運動の積分（21・7 a）のかわりに，（21・8）の先進型の運動の積分を選ぶと式（22・20）のかわりに

$$\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle=\langle j_m(\boldsymbol{x})\rangle_l-\sum_n\int L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_n(\boldsymbol{x}',\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (22\cdot 45)$$

が得られる．この場合，エントロピー生成に対しては，（22・41）のかわりに次式

$$\sigma(\boldsymbol{x})=-\sum_{m,n}\int L_{mn}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}'):X_n(\boldsymbol{x}',\ t)X_m(\boldsymbol{x},\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

が得られる．あるいは，局所的な場合には，

$$\sigma=-\sum_{m,n}L_{mn}:X_nX_m,$$

すなわち，前述の場合と同様な表式であるが，符号だけ異なる表式が得られる．したがって，エントロピーは増加するのでなく減少する．ゆえに通常の条件では，先進型ではなく遅延型の局所的運動の積分を選ぶことに意味がある．しかし，境界からの反射流が存在する非平衡系の場合もありうる．このような系を微視的レベルで記述するには，一般的にいって（21・7 a），（21・18）型の運動の積分を重ね合わせるのが適当であることがわかる．同様な状況が輻射の問題にも現われ，遅延型ポテンシャルと先進型ポテンシャルとの重ね合せによって定常波が得られる．

非平衡熱力学は，宇宙の熱的終局に関する古くからの問題に，新しい扱い方を提供する．

（22・42）からわかるように，閉じた孤立系のエントロピーは増加する．宇宙を閉じた孤立系とみなし，それに対して熱力学の結論が適用できるものと仮定すると，宇宙は統計平衡の状態（実際には起こりえない熱的な死の状態）へと向かう．このパラドックスは，すでに，Boltzmann の時代から学者たちの興味をひいてきた．宇宙を熱力学的に閉じた孤立系とみなすことは，もちろん確実な根拠があるわけではない．熱力学的な結論は，与えられた外部条件の下に存在する大きいが有限である系に関係しているので，観測される宇宙の部分を大きいけれど有限で孤立していない系とみなした方がよい．それでも，不可逆

的熱力学から局所的エントロピーの生成（22・44）が正であることが導かれ，熱力学的には唯一の過程（エントロピーの増大を示す過程）だけが可能であるから，パラドックスは残る．すなわち，その逆の過程（エントロピーの輸送に関係しないエントロピーの局所的減少）は熱力学によっては許されないから，それでは，なぜ宇宙が統計平衡へと向かわないのか理解できない．

これまでのところ，このパラドックスは，まだ解決されていない．それを説明するために，いろいろな仮説が提唱されている．たとえば，ボルツマンのゆらぎの仮説[91-92]がある．それによると，宇宙は統計平衡状態からの巨大なゆらぎであるという．この仮説の弱点は，統計平衡状態のゆらぎの確率が著しく小さく，ガウス分布（6・16）によって表わされているように，指数関数的に小さくなってしまうことである．すなわち，ゆらぎの結果として平衡状態から大きくはずれた状態が現われる確率は非常に小さい．

一般相対性理論[92-93]に基づく仮説の方がよりもっともらしく思われる．それによると，宇宙を閉じた系ではなく，時間に依存した計量テンソルをもつ可変重力場の系とみなす．実際に重力を考慮すると，質量の一様な分布は不安定で，しかもエントロピーの最大に対応しない．したがって，一様に分布した物質からの星や銀河の形成はエントロピーの増大を伴って起りうる[94]．すなわち，エントロピーの増大と宇宙の進化は矛盾しない．

この項で導かれた系のエントロピーの増大に関する結論は，平衡からのかたよりが小さいときにのみ成り立つ熱力学的な力と流れの間の線形関係に基づいている．

強い非平衡の場合については，あるきわめて簡単な場合にはエントロピーの増大を証明することができる（23節参照）．しかし，15・3項で指摘したように，熱力学的な力と流れの間に一意的な関係がまったく成り立たない場合もありうる．すなわち，非線形非平衡熱力学における（15・61）の型のフィードバックの機構が存在する場合はそうである．そのような実例は，すでに15・3項で示した．

非線形振動理論における不安定な中心と同様に，もし宇宙の統計平衡状態が不安定で，フィードバック機構が存在するとすれば，ゆらぎは増加し，宇宙は非線形理論の極限サイクルと同様，著しく非平衡ではあるが安定な自励振動状態に移るであろう．このようなフィードバックをもつ宇宙のモデルにまでは，熱的死のパラドックスはあてはまらない．相対性原理を支持する宇宙物理学では，エントロピーの増大を伴う振動や伴わない振動が起こりうるような宇宙の振動モデルが知られている（文献94の20章参照）．エントロピーの増大を伴わない場合が自励振動領域に対応する．これらの問題はまだ模索の段階で，解決にはほど遠い．

22・5 テンソル過程，ベクトル過程，スカラー過程．熱伝導，拡散，熱拡散，デュフォール効果，ずれ粘性，および体積粘性

エントロピーの生成（22・39）は，粘性応力テンソル $\langle\pi\rangle=\langle T(\boldsymbol{x})\rangle-\langle T(\boldsymbol{x})\rangle_l$ とテンソル $\nabla\boldsymbol{v}$ を，対角和がゼロの部分と単位テンソル U に乗ぜられる発散とに分けて，別の少し異なった形に書くと便利である：

$$\langle\pi\rangle=\langle\Pi\rangle U+\langle\mathring{\pi}\rangle \qquad (22\cdot46)$$

$$\nabla\boldsymbol{v}=\frac{1}{3}U\operatorname{div}\boldsymbol{v}+\mathring{\nabla}\boldsymbol{v}, \qquad (22\cdot46\,\mathrm{a})$$

ここで，

$$\langle\Pi\rangle=\frac{1}{3}\langle\pi\rangle U=\frac{1}{3}\sum_{\alpha}\langle\pi_{\alpha\alpha}\rangle. \qquad (22\cdot46\,\mathrm{b})$$

テンソル $\langle\mathring{\pi}\rangle$ と $\mathring{\nabla}\boldsymbol{v}$ は，対角和がゼロである．テンソル（22・46）と（22・46 a）の縮約は，

$$\langle\pi\rangle:\nabla\boldsymbol{v}=\langle\mathring{\pi}\rangle:\mathring{\nabla}\boldsymbol{v}+\langle\Pi\rangle\operatorname{div}\boldsymbol{v} \qquad (22\cdot46\,\mathrm{c})$$

に等しい．$\langle\pi\rangle$ は対称テンソルなので

$$\langle\pi\rangle:\nabla\boldsymbol{v}=\langle\mathring{\pi}\rangle:(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s+\langle\Pi\rangle\operatorname{div}\boldsymbol{v} \qquad (22\cdot46\,\mathrm{d})$$

が得られる．（右肩の添字 s はテンソルの対称部分を表わす．）なぜなら，対称テンソルと反対称テンソルの縮約はゼロだからである．

$\langle\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle$ が全運動量なので，（22・22）から拡散流の平均は，次の関係式

$$\sum_i m_i\langle\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\rangle=\sum_i\left(m_i\langle\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})\rangle-\frac{m_i\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\langle\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\rangle\right)=0 \qquad (22\cdot47)$$

によって結ばれている．（22・46 d）を考慮し，（22・47）を使って成分 l の拡散流を消去すると，エントロピーの生成の表式

$$\sigma=\langle\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\nabla\beta-\sum_{i=1}^{l-1}\langle\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\rangle\cdot m_i\nabla\left(\frac{\nu_i}{m_i}-\frac{\nu_l}{m_l}\right)$$
$$-\beta\langle\mathring{\pi}\rangle:(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s-\beta\langle\Pi\rangle\operatorname{div}\boldsymbol{v} \qquad (22\cdot48)$$

が得られる．

流れと熱力学的な力の性質から，不可逆過程は次の 3 つのグループに分類される：**ベクトル過程**はエネルギーと物質の輸送に関する（22・48）の第 1 項と第 2 項；**テンソル過程**はずれ粘性を表わす（22・48）の第 3 項；**スカラー過程**は体積粘性を表わす（22・48）の

第4項で表わされる.

等方性の媒質の場合, キュリーの定理にしたがって, すなわち, 異なるテンソル度の流れと熱力学的な力が互に独立である (この定理の証明は文献27参照) ことを考慮すると, 熱力学的な力と流れの間の線形関係は簡単化できる.

すなわち, 線形関係は, ベクトル過程に対して

$$\langle \boldsymbol{j}_Q \rangle = -L_{00}\cdot\frac{\mathrm{grad}\,T}{T^2} - \sum_{i=1}^{l} L_{0i}\cdot\mathrm{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right),$$
$$\langle \boldsymbol{j}_d{}^i \rangle = -L_{i0}\cdot\frac{\mathrm{grad}\,T}{T^2} - \sum_{j=1}^{l} L_{ij}\cdot\mathrm{grad}\left(\frac{\mu_j}{T}\right), \qquad (22\cdot49)$$

テンソル過程に対しては

$$\langle \mathring{\pi} \rangle = -\frac{L_{11}^{(1)}}{T}\cdot(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s, \qquad (22\cdot49\,\mathrm{a})$$

また, スカラー過程に対しては,

$$\langle \Pi \rangle = \frac{1}{3}\sum_{\alpha=1}^{3}\langle \pi_{\alpha\alpha} \rangle = -\frac{L_{11}^{(2)}}{T}\mathrm{div}\,\boldsymbol{v} \qquad (22\cdot49\,\mathrm{b})$$

と書ける. ここで, 運動論的係数は,

$$L_{00} = \int\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x}),\ \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$
$$L_{0i} = \int\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x}),\ \boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$
$$L_{i0} = \int\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x}),\ \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t, \qquad (22\cdot50)$$
$$L_{ij} = \int\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x}),\ \boldsymbol{j}_d{}^j(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$

$$L_{11}{}^{(1)} = \int\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon t}(\mathring{T}(\boldsymbol{x}),\ \mathring{T}(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$
$$L_{11}{}^{(2)} = \int\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon t}\left(p(\boldsymbol{x}),\ p(\boldsymbol{x}',\ t) - \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n H(\boldsymbol{x}',\ t)\right.$$
$$\left. - \sum_i \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u n_i(\boldsymbol{x}',\ t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t \qquad (22\cdot50\,\mathrm{a})$$

になる.

ここで, $\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})$ は式 (22・22) によって定まる熱流の密度; $\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$ はエネルギー流の密度 (19・42 a), (19・44 a); $\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})$ は拡散流の密度 (22・22) [ここで, $\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})$ は粒子数の流れの密度 (19・41 a), $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})$ は運動量の密度 (21・1 a)]; $\mathring{T}(\boldsymbol{x})$ は, (19・46 b) の応力テンソルの発散 (div) のない部分,

$$T(\boldsymbol{x})=\mathring{T}(\boldsymbol{x})+Up(\boldsymbol{x}) \tag{22・51}$$

である．ここで，$p(\boldsymbol{x})$ は圧力演算子

$$p(\boldsymbol{x})=\frac{1}{3}\sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{x}), \tag{22・51 a}$$

U は単位テンソルである．

式（22・50）では，平均は局所平衡分布（22・21）に関して行なう．また，括弧は量子的相関関数（22・19 a）を表わす．古典力学の場合には，流れの密度演算子を対応する力学変数（19・1 項参照）で置き換え，量子的相関関数を古典的相関関数で置き換える．

オンサガーの相反関係（22・25）の帰結として，磁場が存在しないとき，運動論的係数（22・23 b）に対し，次の対称関係が得られる：

$$L_{01}=L_{10}, \qquad L_{ij}=L_{ji}, \tag{22・52}$$

あるいは，磁場 H が存在するときは，次式が得られる：

$$L_{01}(\boldsymbol{H})=L_{10}(-\boldsymbol{H}), \qquad L_{ij}(\boldsymbol{H})=L_{ji}(-\boldsymbol{H}). \tag{22・52 a}$$

等方性の媒質の場合， 関係式（22・49)-(22・49 b）と表式（22・50）はさらに簡単化される．この場合，ベクトルあるいはテンソルから組み立てられる相関関数は，単位テンソルとスカラー積の形でに書ける：

$$\begin{gathered}L_{00}^{\mu\nu}=L_0\delta_{\mu\nu}, \qquad L_{0i}^{\mu\nu}=L_{i0}^{\mu\nu}=L_i\delta_{\mu\nu},\\ L_{11}^{(1)\mu\nu\mu_1\nu_1}=L_1^{(1)}\frac{1}{2}\left\{\delta_{\mu\mu_1}\delta_{\nu\nu_1}+\delta_{\mu\nu_1}\delta_{\nu\mu_1}-\frac{2}{3}\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu_1\nu_1}\right\}.\end{gathered} \tag{22・52 b}$$

最後の式の右辺の最終項は，相関が対角和ゼロのテンソルから成るために，次の性質

$$\sum_{\mu} L^{\mu\mu\mu_1\nu_1}=\sum_{\mu_1} L^{\mu\nu\mu_1\mu_1}=0$$

を満たすので加えられた．

式（22・52 b）の左辺および右辺のテンソルの対角和（すなわち，縮約）を計算して，スカラー関数 L_0, L_i, L_1 を求める：

$$\begin{gathered}L_0=\frac{1}{3}\operatorname{tr}L_{00}=L_{00}^{xx},\\ L_i=\frac{1}{3}\operatorname{tr}L_{0i}=\frac{1}{3}\operatorname{tr}L_{i0}=L_{i0}^{xx}\\ L_1^{(1)}=\frac{1}{5}\operatorname{tr}L_{11}^{(1)}=2L_{11}^{xyxy} \qquad (x\neq y).\end{gathered} \tag{22・52 c}$$

（22・52 b）を（22・49)-(22・49 b）に代入すると，次のようになる：

$$\langle j_Q\rangle=-L_0\frac{\operatorname{grad}T}{T^2}-\sum_{i=1}^{l}L_i\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right),$$

$$\langle \boldsymbol{j}_d{}^i\rangle = -L_i\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \sum_{j=1}^{l} L_{ij}\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_j}{T}\right),$$

$$\langle \mathring{\pi}_{\alpha\beta}\rangle = -\frac{L_1{}^{(1)}}{2T}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\boldsymbol{v}\right), \tag{22・53}$$

$$\langle \Pi\rangle = -\frac{L_{11}{}^{(2)}}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{v}.$$

ここで，運動論的係数はスカラーで，次の表式に等しくなる：

$$L_0 = \frac{1}{3}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\cdot \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$

$$L_{0i} = \frac{1}{3}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\cdot \boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$

$$L_{ij} = \frac{1}{3}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_d{}^i(\boldsymbol{x})\cdot \boldsymbol{j}_d{}^j(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t, \tag{22・53 a}$$

$$L_1{}^{(1)} = \frac{1}{5}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(\mathring{T}(\boldsymbol{x}) : \mathring{T}(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t,$$

ただし，括弧の中の点は，ベクトルのスカラー積を示し，縦に並んだ二つの点はテンソルの縮約を示している．

(22・53) をもっとありふれた表示に書き換えると，次式が得られる：

$$\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle = -\lambda\nabla T - \sum_i L_i\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right),$$

$$\langle \boldsymbol{j}_d{}^i\rangle = -L_i\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \sum_{j=1}^{l} L_{ij}\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_j}{T}\right),$$

$$\langle \mathring{\pi}_{\alpha\beta}\rangle = -\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3}\operatorname{div}\boldsymbol{v}\delta_{\alpha\beta}\right), \tag{22・54}$$

$$\langle \Pi\rangle = \langle p\rangle - \langle p\rangle_l = -\zeta\operatorname{div}\boldsymbol{v},$$

ここで，

$$\lambda = \frac{L_0}{T^2} = \frac{1}{3T^2}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x})\cdot \boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{T^2}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(j_Q{}^x(\boldsymbol{x}),\ j_Q{}^x(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t \tag{22・54 a}$$

は熱伝導係数で，

$$\eta = \frac{L_{11}^{(1)}}{2T} = \frac{1}{10T}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(\mathring{T}(\boldsymbol{x}) : \mathring{T}(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{T}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(T_{xy}(\boldsymbol{x}),\ T_{xy}(\boldsymbol{x}', t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t \tag{22・54 b}$$

はずれ粘性係数，また，

$$\zeta=\frac{L_{11}^{(2)}}{T}=\frac{1}{T}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\left(p(\boldsymbol{x}),\ p(\boldsymbol{x}',\ t)-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_{n}H(\boldsymbol{x}',\ t)\right.$$

$$\left.-\sum_{i}\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{u}n_i(\boldsymbol{x}',\ t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t \tag{22・54 c}$$

は，体積粘性係数である．

運動論的係数 λ, η, ξ は正数である．

テンソル $L_{11}=L_{11}^{(1)}+L_{11}^{(2)}U$ は，(22・54)，(22・54 b)，(22・54 c) に基づいて，

$$L_{11}^{\mu\nu\mu_1\nu_1}=T\eta\left(\delta_{\mu\mu_1}\delta_{\nu\nu_1}+\delta_{\mu\nu_1}\delta_{\nu\mu_1}-\frac{2}{3}\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu_1\nu_1}\right)+T\zeta\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu_1\nu_1} \tag{22・54 d}$$

に等しいことがわかり，$\mu=\nu=\mu_1=\nu_1$ とおくと，体積粘性に対して別の表式が得られる：

$$\zeta+\frac{4}{3}\eta=\frac{1}{T}L_{11}^{xxxx}=\frac{1}{T}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\left(T_{xx}(\boldsymbol{x}),\ T_{xx}(\boldsymbol{x}',\ t)\right.$$

$$\left.-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_{n}H(\boldsymbol{x}',\ t)-\sum_{i}\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{u}n_i(\boldsymbol{x}',\ t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t. \tag{22・54 e}$$

係数 L_i は，温度勾配による物質の輸送，すなわち，熱拡散（あるいはソレー効果），と濃度勾配による熱の輸送，すなわち，デュフォール効果を表わす．このような過程は**交差過程** (cross-processes) とよばれる．これについては，22・7 項で 2 元混合系を例にとり上げてもっと詳細に考察する．係数 L_{ij} は，濃度勾配による物質の移動，すなわち，通常の拡散を表わしている (22・7 項を参照)．

(22・50)，(22・53 a)，(22・54 a)-(22・54 d) の運動論的係数の表式は，Green[14] によってはじめて得られた．彼は，それをミクロカノニカル集団に基づいて，古典的な場合の確率過程理論の方法を使って得た．この場合には，体積粘性 (22・54 c) で，$(\partial p/\partial u)_n$，$(\partial p/\partial n_i)_u$ を含む項が省略できる．実際に，すべての運動論的係数は，全体としての流れ J^m を通して表わされる：

$$L_{mn}=\frac{1}{V}\iiint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(j^m(\boldsymbol{x}),\ j^n(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{x}'\mathrm{d}t=\frac{1}{V}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(J^m,\ J^n(t))\mathrm{d}t, \tag{22・54 f}$$

ここで，

$$J^m=\int j^m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

である．(22・54 f) においては，平均の相関が $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'$ だけに依存することを考慮し，$\boldsymbol{x}$ に関する積分を行なうと，因子 $1/V$ が現われる．そこで，(22・54 c) の体積粘性の表式は

$$\zeta=\frac{V}{T}\int\mathrm{e}^{\varepsilon t}\left(p,\ p(t)-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_{n}\frac{H}{V}-\sum_{i}\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{u}\frac{N_i}{V}\right)\mathrm{d}t \tag{22・54 g}$$

の形になる．ここで，

$$p=\frac{1}{V}\int p(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

は，平均圧力の演算子を表わし，

$$H=\int H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \qquad N_i=\int n_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

は全ハミルトニアンと，成分 i の全粒子数を表わす．Green の論文[14] の場合と同様，ミクロカノニカル集団に関して平均すると，H と N_i にはゆらぎはない．したがって，相関（22・54 g）で $(\partial p/\partial u)_n$, $(\partial p/\partial n_i)_u$ の項は省略される．こうして，次式が得られる：

$$\zeta=\frac{V}{T}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(p,\ p(t))\mathrm{d}t. \qquad (22\cdot 54\mathrm{h})$$

この表式は，Green によっても得られた．しかし，ミクロカノニカル集団は付加条件（H と N_i は一定）を考慮しなければならないので，計算に不便である．したがって，（22・54 g）の方が有効である．

（22・50），（22・53 a），（22・54 a）-（22・54 c）の量子的な場合に対する表式が森[29-31]によって得られた．森は，局所平衡グランドカノニカル集団の形（21・14）を初期条件にして，リウヴィル方程式を積分した．運動論的係数のための森の表式は Abel（22・23 b）ではなく Cesaro の意味の積分（22・7）を含んでいる．（この差については，22・3 項で考察した．）また，体積粘性の森の表式（22.54 g）では，$(\partial p/\partial u)_n$, $(\partial p/\partial n_i)_u$ を含む項は考慮されていない．この誤りは，後に森自身が射影演算子と集団的変数の方法で行なった研究[95] のなかで修正された．この結果は，他の研究者によって正しいことが確かめられている[38,9,10,62]．

Green と森の後にも，多くの研究者がⅣ章のはじめに述べた熱的摂動を考慮したさまざまな方法や，それらの方法の組み合せによって，流れの相関関数の形の運動論的係数の公式を得ている．

ずれ粘性の公式（22・54 b）は，Montroll により線形応答の間接法で，すなわち，容器の寸法を変えることによってつくり出される粘性流を研究して得られた[8]．以前に Feynman も出版物になっていない講義で，この考え方を論じた．

線形応答理論をさまざまに変形して，Kadanoff, Martin[10], Luttinger[9] は，運動論的係数の全公式を得た．

Kadanoff と Martin は，温度，化学ポテンシャル，速度に関して小さい非平衡の液体

状態を調べ，系をそのような状態に導く仮想の力学的摂動（局所平衡分布と平衡分布とに対応したエネルギー差に由来したもの）を導入した．$t=0$ のとき，この摂動が瞬間的に取り除かれ，系はそれ以後は，流体力学方程式にしたがって発展する．

力学的量（エネルギー，運動量，粒子数の各密度）の平均値は，$t\leq 0$ のとき摂動と感受率によって表わされ，感受率は相関関数，あるいはグリーン関数で表わされる．これらの式を流体力学方程式の解と比較すると，感受率は運動論的係数で表わされる．これらの関係式を変換すると，相関関数により運動論的係数の表式が得られる．

Luttinger の方法[9]は，Kadanoff, Martin の方法にたいへん近いが，Luttinger は彼らと異なり，補助的な力学的摂動と実際の場の間に，より密接な類似性を見いだそうとした．局所温度の摂動は，エネルギー密度に非一様性をもたらす重力場と比較される．化学ポテンシャルの摂動は電圧と比較され，速度の摂動はベクトル・ポテンシャルによって表わされる磁場と比較される．これらの場は，与えられた非平衡状態におけると同様の，平衡状態におけるエネルギー，質量，および運動量の分布をつくる．

熱的摂動の場合に，相関関数を介して運動論的係数の式を導出した他の研究については，Ⅳ 章の冒頭でふれた．

密度が非常に小さく，ボルツマンの運動方程式が適用できる気体の場合には，相関関数で表わされる運動論的係数の表式は，熱力学パラメタの勾配に関する線形近似において，チャップマン-エンスコクの理論[96]から得られる運動論的係数の表式と同じ結果を与える[32,97-99,240]．ボルツマン方程式の通常の解（チャップマン-エンスコクの理論で研究された）は，非平衡分布を組み立てるときに用いられたものと同様の仮定に基づいているのであるから，この結果は首肯できる．すなわち，自由走行時間と比べて十分に長い時間に対しては分布関数が熱力学的パラメタを通してのみ時間に依存し始めるという仮定である．

(22・53 a) からチャップマン-エンスコクの表式を得るさいには，流れの式 (22・22), (19・12), (19・17 a), (19・27a), (19・29a) で，相互作用ポテンシャルをもつ項は省略できる．液体の場合，これらの項は省略できない．1原子の理想気体の場合，チャップマン-エンスコクの理論によると体積粘性の係数はゼロになる．すなわち $\zeta=0$ になる．

密度のべきに関する高次近似において，式 (22・50) は，分布関数の方程式鎖を密度のべきの展開で解いたボゴリューボフの理論[1,100]と同じ結果になる．次の近似では，3次あるいはさらに高次の衝突を考慮しなければならない．これはたいへん複雑な問題である．運動論的係数の計算とボゴリューボフの一般的な運動論的方程式の解との関係については文献 33 を，また，輸送過程の理論については文献 219-226，251 を参照されたい．

22・6　1成分流体の輸送過程．熱伝導方程式とナヴィエ-ストークス方程式

1成分液体（あるいは気体）の拡散流の密度演算子 $\boldsymbol{j}_d(\boldsymbol{x})$（22・13 a）は，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})-\frac{\langle n\rangle}{m\langle n\rangle}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=0 \qquad (22\cdot 55)$$

によって，恒等的にゼロになる．したがって，

$$L_i=L_{ij}=0 \qquad (22\cdot 56)$$

より，拡散過程も，熱拡散過程も，またデュフォール効果も存在せず，熱伝導過程と粘性過程だけがある．それらの過程について以下で考察する．（1成分流体が同位元素の混合系なら，同位元素成分の均等化，すなわち，自己拡散過程が存在しうる．）

（20・68）にしたがって，局所平衡状態のエネルギー，運動量，粒子数の流れの密度は，

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{j}_H\rangle_l&=\left(u+p+\rho\frac{v^2}{2}\right)\boldsymbol{v},\\ \langle T_{\alpha\beta}\rangle_l&=p\delta_{\alpha\beta}+\rho v_\alpha v_\beta,\\ \langle \boldsymbol{j}\rangle_l&=\rho\boldsymbol{v},\qquad \rho=\langle\rho(\boldsymbol{x})\rangle_l,\qquad u=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle_l\end{aligned} \qquad (22\cdot 57)$$

に等しい．これらに対応するエントロピーの流れは，（20・74）によって

$$\boldsymbol{j}_S=S(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v} \qquad (22\cdot 57\text{ a})$$

となる．ここで，$S(\boldsymbol{x})$ はエントロピーの密度（22・37 a）である．

熱伝導の過程を調べるには，エネルギーの輸送方程式を考えてもいいし，エントロピーのそれを考えてもいいが，局所平衡状態のエントロピーの輸送方程式

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\operatorname{div}\boldsymbol{j}_S=-\operatorname{div}[S(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}] \qquad (22\cdot 58)$$

は形が簡単なので，これを取り上げた方が便利である［（22・38），（22・38 a）参照］．

1成分流体の熱力学的な力と流れとの間の線形関係式（22・54）は，

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle&=-\lambda\nabla T,\\ \langle\mathring{\pi}_{\alpha\beta}\rangle&=-\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}-\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\boldsymbol{v}\right),\\ \langle\Pi\rangle&=\langle p\rangle-\langle p\rangle_l=-\zeta\operatorname{div}\boldsymbol{v}\end{aligned} \qquad (22\cdot 59)$$

となる．ここで，$\langle\mathring{\pi}\rangle$ と $\langle\Pi\rangle$ は，それぞれ粘性応力テンソルの発散のない部分と発散のある部分になっている：

$$\langle T_{\alpha\beta}\rangle - \langle T_{\alpha\beta}\rangle_l = \langle \mathring{\pi}_{\alpha\beta}\rangle + \langle \Pi\rangle \delta_{\alpha\beta}. \qquad (22\cdot 59\,\mathrm{a})$$

(22・59) の第1式は，フィックの第1法則とよばれる．

質量，エネルギー，運動量の保存則と，エントロピーのバランス方程式は，それぞれ，

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}\, \rho \boldsymbol{v} = 0,\\
&\frac{\partial \langle H(\boldsymbol{x})\rangle}{\partial t} + \mathrm{div}\, \langle \boldsymbol{j}_H\rangle = 0,\\
&\frac{\partial \langle p_\alpha\rangle}{\partial t} + \sum_\beta \frac{\partial \langle T_{\beta\alpha}\rangle}{\partial x_\beta} = 0,\\
&\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t} + \mathrm{div}\, \boldsymbol{j}_S = \sigma
\end{aligned} \qquad (22\cdot 60)$$

となる．ここで，

$$\sigma = \langle \boldsymbol{j}_Q\rangle \cdot \nabla\beta - \beta\langle \mathring{\pi}\rangle : (\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s - \beta\langle \Pi\rangle\, \mathrm{div}\, \boldsymbol{v} \qquad (22\cdot 61)$$

はエントロピーの生成を表わし，

$$\boldsymbol{j}_S = S(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v} + \beta\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle \qquad (22\cdot 62)$$

はエントロピーの流れを表わす．というのは，(22・48)，(22・40) の他の項はゼロになるからである．

エントロピーの生成 (22・61) とエントロピーの流れ (22・62) は，線形関係 (22・59) を考慮すると，

$$\sigma = \frac{\lambda}{T^2}(\nabla T)^2 + \frac{2\eta}{T}(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s : (\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s + \frac{\zeta}{T}(\mathrm{div}\, \boldsymbol{v})^2, \qquad (22\cdot 62\,\mathrm{a})$$

$$\boldsymbol{j}_S = S(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v} - \frac{\lambda}{T}\nabla T \qquad (22\cdot 62\,\mathrm{b})$$

となり，エネルギー，運動量，エントロピーの各バランス方程式は，

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left(u + \rho\frac{v^2}{2}\right) + \mathrm{div}\left(u + p + \frac{\rho v^2}{2}\right)\boldsymbol{v}\\
&\qquad = \nabla(\lambda\nabla T) + 2\nabla\cdot[\eta(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s\cdot\boldsymbol{v}] + \nabla\cdot(\zeta\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}),\\
&\frac{\partial \rho v_\alpha}{\partial t} + \sum_\beta \frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho v_\alpha v_\beta + \frac{\partial p}{\partial x_\alpha}\\
&\quad = \sum_\beta \frac{\partial}{\partial x_\beta}\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\zeta\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v},\\
&\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t} + \mathrm{div}\,[S(\boldsymbol{x})\boldsymbol{v}] = \nabla\cdot\left(\frac{\lambda}{T}\nabla T\right) + \frac{\lambda}{T^2}(\nabla T)^2
\end{aligned} \qquad (22\cdot 63)$$

$$+\frac{2\eta}{T}(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s:(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s+\frac{\zeta}{T}(\mathrm{div}\,\boldsymbol{v})^2$$

の形に書ける．

運動論的係数（22・63）は，熱力学的パラメタ，すなわち，圧力や温度に依存する．したがって，空間的に不均一な状態では空間の点に依存する．しかし，この依存性は通常は小さく，運動論的係数は一定とみなされ，勾配記号の外に取り出すことができる．こうして次式が得られる：

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left(u+\rho\frac{v^2}{2}\right)+\mathrm{div}\left(u+p+\rho\frac{v^2}{2}\right)\boldsymbol{v}\\
&\qquad\qquad=\lambda\nabla^2T+2\eta\nabla\cdot[(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s\cdot\boldsymbol{v}]+\zeta\nabla\cdot(\boldsymbol{v}\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}),\\
&\rho\left(\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla\boldsymbol{v}\right)+\nabla p=\eta\nabla^2\boldsymbol{v}+\left(\zeta+\frac{1}{3}\eta\right)\nabla\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v},\\
&\rho\left(\frac{\partial s}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla s\right)=\frac{\lambda}{T}\nabla^2T+\frac{2\eta}{T}(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s:(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s+\frac{\zeta}{T}(\mathrm{div}\,\boldsymbol{v})^2,
\end{aligned}\tag{22・63 a}$$

ただし，

$$s(\boldsymbol{x})=S(\boldsymbol{x})/\rho$$

は，単位質量あたりのエントロピーである．

（22・63 a）の第2式は，**ナヴィエ-ストークス方程式**で，第1式（あるいは，第3式）は**熱の輸送方程式**である．（22・37 a）によると，第3式は，第1式，第2式と質量保存則から導出される．

流体の流れの速度が音の速度より著しく小さければ，運動の結果起こる圧力変化は小さく，圧力変化によって起こる密度や他の熱力学的な量の変化は無視できる．したがって，熱力学的な量の導関数を計算するとき，圧力は一定とみなされる．すなわち，

$$\frac{\partial s}{\partial t}=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\frac{\partial T}{\partial t},\qquad \nabla s=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\nabla T\tag{22・64}$$

とみなすことができる．ここで，

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p=C_p\tag{22・64 a}$$

が定圧比熱であることを考慮すると，

$$\frac{\partial s}{\partial t}=\frac{C_p}{T}\frac{\partial T}{\partial t},\qquad \nabla s=\frac{C_p}{T}\nabla T\tag{22・64 b}$$

が得られる．

したがって，非圧縮性の流体の運動に対する熱の輸送方程式は，$\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}=0$ のとき

$$\frac{\partial T}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla T=\chi\nabla^2 T+\frac{2\nu}{C_p}(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s:(\mathring{\nabla}\boldsymbol{v})^s \tag{22・65}$$

の形になる．ただし，

$$\chi=\lambda/\rho C_p \tag{22・65a}$$

は熱拡散係数，

$$\nu=\eta/\rho \tag{22・65b}$$

は運動論的粘性である．熱の輸送がもっぱら熱伝導のメカニズムによってだけ起こる静止流体では，方程式（22・65）は

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\chi\nabla^2 T \tag{22・65c}$$

の形になる．この方程式は**熱伝導方程式**，あるいは**フーリエ方程式**とよばれる．

22・7　2元混合系の輸送過程．熱伝導，拡散，交差効果

速度勾配がない場合の2成分液体（あるいは気体）における輸送過程を調べる．この場合は，ベクトル過程（熱伝導，拡散と交差効果），熱拡散とデュフォール効果だけが存在し，熱力学的な力と流れ間の線形関係（22・54）は，

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle&=-\frac{L_0}{T^2}\nabla T-\sum_{i=1}^{2}L_i\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right),\\ \langle \boldsymbol{j}_d{}^i\rangle&=-L_i\frac{1}{T^2}\nabla T-\sum_{j=1}^{2}L_{ij}\nabla\left(\frac{\mu_j}{T}\right)\qquad(i=1,\ 2)\end{aligned} \tag{22・66}$$

となる．

拡散流 $\langle \boldsymbol{j}_d{}^1\rangle$, $\langle \boldsymbol{j}_d{}^2\rangle$ は，任意の ∇T, $\nabla(\mu_i/T)$ に対して

$$\sum_{i=1}^{2}m_i\langle \boldsymbol{j}_d{}^i\rangle=0 \tag{22・67}$$

によって関係づけられる．式（22・67）は，（22・22）の最後の式から導かれる．したがって，運動論的係数 L_i, L_{ij} は次の関係式を満たす：

$$\sum_i m_iL_i=0,\qquad \sum_i m_iL_{ij}=0. \tag{22・68}$$

線形関係式（22・66）で，一つの拡散流だけ，たとえば，$\langle \boldsymbol{j}_d{}^1\rangle=\langle \boldsymbol{j}_d\rangle$ だけを考えれば十分である．なぜなら，第2の流れは式（22・67）から得られるからである．（22・68）を考慮して，（22・66）を

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle&=-\frac{L_0}{T^2}\nabla T-L_1m_1\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right),\\ \langle \boldsymbol{j}_d\rangle&=-\frac{L_1}{T^2}\nabla T-L_{11}m_1\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right),\end{aligned} \tag{22・66a}$$

と書く．ただし，化学ポテンシャル

$$\mu=\frac{\mu_1}{m_1}-\frac{\mu_2}{m_2} \tag{22・66 b}$$

を導入した[82]．

この化学ポテンシャル（22・66 b）は，熱力学的等式（20・24 b）に現われる．すなわち，

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s&=\beta\,\mathrm{d}u(\boldsymbol{x})+\beta p\,\mathrm{d}v(\boldsymbol{x})-\beta\sum_i\frac{\mu_i}{m_i}\mathrm{d}C_i \\ &=\beta\mathrm{d}u(\boldsymbol{x})+\beta p\mathrm{d}v(\boldsymbol{x})-\beta\left(\frac{\mu_1}{m_1}-\frac{\mu_2}{m_2}\right)\mathrm{d}C, \end{aligned} \tag{22・69}$$

ただし，$C_1+C_2=1$，$C=C_1=m_1n_1/\rho$ は質量濃度，$u(\boldsymbol{x})=\langle H'(\boldsymbol{x})\rangle/\rho$ は単位質量あたりのエネルギー密度，$v(\boldsymbol{x})=1/\rho$ は単位質量あたりの比体積である．

（22・69）より次式が得られる：

$$\mu=-T\left(\frac{\partial s}{\partial C}\right)_{u,v}. \tag{22・69 a}$$

熱力学関数で変数を p, T, C に変えよう．まず，

$$\nabla\mu=\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)_{p,T}\nabla C+\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{C,p}\nabla T+\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{C,T}\nabla p. \tag{22・70}$$

次に，（22・70）を（22・66 a）に代入すると

$$\begin{aligned} \langle\boldsymbol{j}_Q\rangle&=-\lambda\nabla T+\frac{L_1}{L_{11}}\langle\boldsymbol{j}_d\rangle, \\ \langle\boldsymbol{j}_d\rangle&=-\frac{1}{m_1}\rho D\left(\nabla C+\frac{K_T}{T}\nabla T+\frac{K_p}{p}\nabla p\right) \end{aligned} \tag{22・71}$$

が得られる．ただし，

$$\frac{L_1}{L_{11}}=m_1\left[K_T\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)_{p,T}-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_{C,p}\right], \tag{22・71 a}$$

また，

$$\lambda=\frac{L_0}{T^2}-\frac{L_1{}^2}{L_{11}T^2} \tag{22・72}$$

は2元混合系の**熱伝導係数**とよばれる．

$$D=\frac{L_{11}m_1{}^2}{\rho T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)_{p,T} \tag{22・73}$$

は**拡散係数**を表わし，

$$\frac{\rho K_T D}{Tm_1}=\frac{L_1}{T^2}+L_{11}m_1\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_{C,p} \tag{22・74}$$

によって定義される K_TD は**熱拡散係数**，K_T は**熱拡散率**を表わす．また，

$$K_p=p\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{C,T}\Big/\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)_{p,T} \tag{22·75}$$

によって定義される K_pD は**圧力拡散係数**である．

(22・71) の第2式から，拡散流は濃度，温度，および，圧力の勾配によってひき起こされることがわかる（通常の拡散，熱拡散，圧力拡散）．強い圧力勾配が，たとえば，遠心分離器の中でつくり出されるならば，圧力拡散は重要である．

熱拡散係数は，1次近似で濃度に依存しない拡散係数とは異なり，$C_1=C$ と $C_2=1-C$ の積に比例する．したがって熱拡散定数として

$$\alpha=\frac{K_T}{C(1-C)} \tag{22·76}$$

を定義することができる．

$\boldsymbol{v}=0$ のとき，拡散と熱伝導は，方程式

$$\begin{aligned}&\frac{\partial\langle n_1\rangle}{\partial t}+\mathrm{div}\,\langle \boldsymbol{j}_d\rangle=0,\\ &\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_S=\sigma\end{aligned} \tag{22·77}$$

によって決定される．ただし，(22・40)，(22・39) にしたがって次式が成り立つ：

$$\boldsymbol{j}_S=\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle\beta-\sum_i\langle \boldsymbol{j}_d{}^i\rangle\nu_i=\beta(\boldsymbol{j}_Q-\boldsymbol{j}_d m_1\mu), \tag{22·77 a}$$

$$\sigma=\langle \boldsymbol{j}_Q\rangle\cdot\nabla\beta-\sum_i\langle \boldsymbol{j}_d{}^i\rangle\cdot\nabla\nu_i. \tag{22·77 b}$$

(22・71)，(22・77 a) を (22・77) に代入し，圧力勾配の項とその高次の項を無視すると，次の方程式が得られる：

$$\begin{aligned}&\frac{\partial C}{\partial t}=D\left(\nabla^2C+\frac{K_T}{T}\nabla^2T\right),\\ &\frac{\partial T}{\partial t}=\chi\nabla^2T+\frac{K_T}{C_p}\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)_{p,T}\frac{\partial C}{\partial t}.\end{aligned} \tag{22·78}$$

これらは，2元混合系の濃度分布と温度分布を決める式である．温度が一定の特殊な場合に，通常の拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\nabla^2C \tag{22·79}$$

が得られる．

22・8 熱力学的な力のもう一つの選び方

22・1項では，非平衡統計演算子（22・1）から出発し，熱力学的な力（22・13 b）を熱力学的パラメタの勾配として選んだ．熱力学的な力の選び方としては他にもある．

非平衡統計演算子（21・10 a）

$$\rho=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_m\int F_m(\boldsymbol{x},\ t)P_m(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right.$$
$$\left.+\sum_m\iint_{-\infty}^0 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left[F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\dot{P}_m(\boldsymbol{x},\ t_1)+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t}P_m(\boldsymbol{x},\ t_1)\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}t_1\right\} \tag{22・80}$$

から出発し，熱力学的な力としてパラメタ $F_m(\boldsymbol{x},\ t)$ の空間変数に関するフーリエ成分を選ぶ．

統計演算子（22・80）の形は，ときには（22・1）より便利である．なぜなら，この形ではその選び方も必ずしも一意的でない，流れ $j_m(\boldsymbol{x},\ t)$ の具体的な表式を知る必要がないからである．このことは，19節と同様，分子間の力の有効距離が長いため，力の有効距離程度を小さいとしてその領域にわたって演算子をならすことができないときには，特に重要である．

速度に関して線形近似をすると，熱力学的パラメタ $F_m(\boldsymbol{x},\ t)$ は次のような形になる：

$$F_0(\boldsymbol{x},\ t)=\beta(\boldsymbol{x},\ t),$$
$$F_1(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)\equiv-\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},\ t),$$
$$F_{i+1}(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta(\boldsymbol{x},\ t)\left[\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)-\frac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{2}\right]$$
$$\simeq-\beta(\boldsymbol{x},\ t)\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)\equiv-\nu_i(\boldsymbol{x},\ t). \tag{22・81}$$

演算子 $P_m(\boldsymbol{x})$ とパラメタ $F_m(\boldsymbol{x})$ をフーリエ積分の形に展開すると，統計演算子（22・80）は

$$\rho=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_{m,k}F_m(\boldsymbol{k},\ t)P_m(-\boldsymbol{k})+\sum_{m,k}\int_{-\infty}^0 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left[F_m(\boldsymbol{k},\ t+t_1)\dot{P}_m(-\boldsymbol{k},\ t_1)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\partial F_m(\boldsymbol{k},\ t+t_1)}{\partial t}P_m(-\boldsymbol{k},\ t_1)\right]\mathrm{d}t_1\right\} \tag{22・82}$$

のように書かれる．

ここで，パラメタ F_m の時間微分を，関係式（22・10）を使って消去する．式（22・10）は，速度に関して線形近似をすると，

$$\frac{\partial \beta(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}=\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n \operatorname{div} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},\ t),$$

$$\frac{\partial \nu_i(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}=-\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u \operatorname{div} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},\ t), \qquad (22\cdot 83)$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}=\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\nabla\beta(\boldsymbol{x},\ t)-\sum_i \frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\nabla\nu_i(\boldsymbol{x},\ t)$$

あるいは，フーリエ成分で書くと

$$\frac{\partial \beta(\boldsymbol{k},\ t)}{\partial t}=\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t),$$

$$\frac{\partial \nu_i(\boldsymbol{k},\ t)}{\partial t}=-\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t), \qquad (22\cdot 83\,\mathrm{a})$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t)}{\partial t}=\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}i\boldsymbol{k}\beta(\boldsymbol{k},\ t)-\sum_i \frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}i\boldsymbol{k}\,\nu_i(\boldsymbol{k},\ t).$$

(22・83 a) を (22・82) に代入し，関係式

$$\dot{\rho}(-\boldsymbol{k})=i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}(-\boldsymbol{k}) \qquad (22\cdot 84)$$

を使うと，

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\sum_{m,k}F_m(\boldsymbol{k},\ t)P_m(-\boldsymbol{k})+\sum_{m,k}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}J_m(-\boldsymbol{k},\ t_1)X_m(\boldsymbol{k},\ t+t_1)\mathrm{d}t_1\right] \qquad (22\cdot 85)$$

が得られる．これには，エネルギー，運動量，粒子数の流れ

$$J_0(-\boldsymbol{k})=\dot{H}(-\boldsymbol{k})-\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\dot{\rho}(-\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{J}_1(-\boldsymbol{k})=\dot{\boldsymbol{p}}(-\boldsymbol{k})-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n i\boldsymbol{k}H(-\boldsymbol{k})-\sum_i\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u i\boldsymbol{k}n_i(-\boldsymbol{k}), \qquad (22\cdot 85\,\mathrm{a})$$

$$J_{i+1}(-\boldsymbol{k})=\dot{n}_i(-\boldsymbol{k})-\frac{\langle n_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\dot{\rho}(-\boldsymbol{k})$$

と，次の熱力学的な力を導入した：

$$X_0(\boldsymbol{k},\ t)=\beta(\boldsymbol{k},\ t),$$

$$\boldsymbol{X}_1(\boldsymbol{k},\ t)=-\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t), \qquad (22\cdot 85\,\mathrm{b})$$

$$X_{i+1}(\boldsymbol{k},\ t)=-\nu_i(\boldsymbol{k},\ t) \qquad (i\geq 1).$$

(22・85) を熱力学的な力について級数展開すると，(22・18) と同様

$$\rho\simeq\left[1-\int_0^1(\mathrm{e}^{-A\tau}B\mathrm{e}^{A\tau}-\langle B\rangle_l)\mathrm{d}\tau\right]\rho_l \qquad (22\cdot 86)$$

が得られる．ここに，

$$B=-\sum_{m,k}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}J_m(-\boldsymbol{k},\ t_1)X_m(\boldsymbol{k},\ t+t_1)dt_1 \tag{22・86 a}$$

である．(22・86) から熱力学的な力と流れの間の線形関係式として

$$\langle J_m(\boldsymbol{k})\rangle=\langle J_m(\boldsymbol{k})\rangle_l+\sum_{n,\boldsymbol{k}_1}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}(J_m(\boldsymbol{k}),\ J_n(-\boldsymbol{k}_1))X_n(\boldsymbol{k}_1,\ t+t_1)dt_1,$$

が得られる．ただし，被積分項の量子的時間相関関数においては，平均は統計平衡状態に関してとるものとする．したがって，空間的等方性のために，$\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}$ の項だけが残る：

$$\langle J_m(\boldsymbol{k})\rangle=\langle J_m(\boldsymbol{k})\rangle_l+\sum_{n}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}(J_m(\boldsymbol{k}),\ J_n(-\boldsymbol{k},\ t_1))X_n(\boldsymbol{k},\ t+t_1)dt_1. \tag{22・87}$$

遅延を無視すると，次のようになる：

$$\langle J_m(\boldsymbol{k})\rangle=\langle J_m(\boldsymbol{k})\rangle_l+\sum_{n}\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})X_n(\boldsymbol{k}), \tag{22・87 a}$$

ただし，

$$\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})=\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}(J_m(\boldsymbol{k}),\ J_n(-\boldsymbol{k},\ t_1))dt_1 \tag{22・87 b}$$

は運動論的係数である．キュリーの定理にしたがって，テンソル次元の等しい量に関する相関だけがゼロでないことと，(21・15) から得られる次式

$$\begin{aligned}
&\langle\dot{\rho}(\boldsymbol{k})\rangle=-i\boldsymbol{k}\cdot\langle\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{\rho}(\boldsymbol{k})\rangle_l,\\
&\langle H(\boldsymbol{k})\rangle=\langle H(\boldsymbol{k})\rangle_l,\\
&\langle n_m(\boldsymbol{k})\rangle=\langle n_m(\boldsymbol{k})\rangle_l
\end{aligned} \tag{22・88}$$

とから，線形関係式 (22・87 a) は次のように書ける：

$$\begin{aligned}
&\langle\dot{H}(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{H}(\boldsymbol{k})\rangle_l+\mathcal{L}_{00}(\boldsymbol{k})\beta(\boldsymbol{k},\ t)-\sum_{n\geq1}\mathcal{L}_{0,n+1}(\boldsymbol{k})\nu_n(\boldsymbol{k},\ t),\\
&\langle\dot{n}_m(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{n}_m(\boldsymbol{k})\rangle_l+\mathcal{L}_{m0}(\boldsymbol{k})\beta(\boldsymbol{k},\ t)-\sum_{n\geq1}\mathcal{L}_{m,n+1}(\boldsymbol{k})\nu_n(\boldsymbol{k},\ t),\\
&\langle\dot{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k})\rangle_l-\mathcal{L}_{11}(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t).
\end{aligned} \tag{22・89}$$

遅延のない類似の関係式は，ゆらぎの消滅に関するオンサガーの仮説を使って，久保，横田，中嶋[28]によって得られた．彼らは1成分液体を調べたが，(22・89) の最後の式で表わされる運動量の輸送を考慮しなかった．彼らは因果性の条件を具体的に考慮していないので，彼らの得た (22・87 b) の積分は，Abel ではなく Cesaro の意味に解釈される (21・3，22・3 項参照)．また，運動量の輸送を考えなかったので流れの表式のうち，重心の非散逸過程を打ち消すような付加的な項が落ちている．

線形関係 (22・87 a) は，一般に $\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})$ が $\boldsymbol{k}$ に依存するので非局所的である．$\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})$ を展開式の第1項（消えない項）に限って級数展開すれば，$\boldsymbol{k}$ の奇数べきは空間的等

方性のため存在しないから，次式が得られる：

$$\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})\simeq VL_{mn}k^2 \qquad (m,\ n=0,\ 2,\ 3,\ \cdots),$$

$$\mathcal{L}_{11}{}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})=VT\eta\left(k^2\delta_{\alpha\beta}+\frac{1}{3}k_\alpha k_\beta\right)+VT\zeta k_\alpha k_\beta \qquad (22\cdot 90)$$

$$=VT\eta(k^2\delta_{\alpha\beta}-k_\alpha k_\beta)+VT\left(\zeta+\frac{4}{3}\eta\right)k_\alpha k_\beta.$$

(22・90) を考慮すると，線形関係式 (22・89) は次のような局所形になる：

$$\langle\dot{H}(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{H}(\boldsymbol{k})\rangle_l+VL_{00}k^2\beta(\boldsymbol{k},\ t)-V\sum_{n\geq 1}L_{0,n+1}k^2\nu_n(\boldsymbol{k},\ t),$$

$$\langle\dot{n}_m(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{n}_m(\boldsymbol{k})\rangle_l+VL_{m0}k^2\beta(\boldsymbol{k},\ t)-V\sum_{n\geq 1}L_{m,n+1}k^2\nu_n(\boldsymbol{k},\ t),$$

$$\langle\dot{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k})\rangle=\langle\dot{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k})\rangle_l-VT\eta(k^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t) \qquad (22\cdot 91)$$

$$+\frac{1}{3}\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t))-VT\zeta\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k},\ t)).$$

(22・90)，(22・91) から，運動論的係数 L_{mn}, η, ζ は

$$L_{mn}=\lim_{k\to 0}\frac{\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})}{Vk^2} \qquad (m,\ n=0,\ 2,\ 3,\ \cdots),$$

$$\eta=\lim_{k\to 0}\frac{1}{2\,VTk^4}\sum_{\alpha,\beta}\mathcal{L}_{11}{}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})(k^2\delta_{\alpha\beta}-k_\alpha k_\beta), \qquad (22\cdot 92)$$

$$\zeta+\frac{4}{3}\eta=\lim_{k\to 0}\frac{\boldsymbol{k}\cdot\mathcal{L}_{11}\cdot\boldsymbol{k}}{VTk^4}$$

に等しいことが導かれる．

η の表式に対して，次式を用いた：

$$\sum_{\alpha,\beta}(k_\alpha k_\beta-k^2\delta_{\alpha\beta})^2=2\,k^4.$$

運動論的係数の表式 (22・92) がすでに導出した (22・53 a) に等価であることは容易に確かめられる．事実，

$$L_{00}=\lim_{k\to 0}\frac{1}{Vk^2}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(J_0(\boldsymbol{k}),\ J_0(-\boldsymbol{k},\ t))\mathrm{d}t \qquad (22\cdot 93)$$

である．ここで，$J_0(\boldsymbol{k})$ は次式で与えられる：

$$J_0(\boldsymbol{k})=\dot{H}(\boldsymbol{k})-\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\dot{\rho}(\boldsymbol{k}), \qquad (22\cdot 93\text{ a})$$

あるいは，

$$\dot{H}(\boldsymbol{k})=-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{k}), \qquad \dot{\rho}(\boldsymbol{k})=-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k})$$

より，次のようにも書ける：

$$J_0(\boldsymbol{k})=-i\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{k})-\frac{u+p}{\langle\rho\rangle}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k})\right)=-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{k}). \tag{22・93 b}$$

系が空間的に一様であるとしたから，公式（22・93）は次のようにも書き直せる：

$$L_{00}=\lim_{k\to0}\frac{1}{Vk^2}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{k}),\ \boldsymbol{j}_Q(-\boldsymbol{k},\ t)):\boldsymbol{kk}\mathrm{d}t$$
$$=\lim_{k\to0}\frac{1}{3V}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\boldsymbol{j}_Q(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{j}_Q(-\boldsymbol{k},\ t))\mathrm{d}t, \tag{22・94}$$

ただし，点は流れのスカラー積を示している．実際に，流れのテンソルは縦成分と横成分に分けられる：

$$(j_Q{}^{\alpha}(\boldsymbol{k}),\ j_Q{}^{\beta}(-\boldsymbol{k},\ t))=\frac{A(k,\ t)}{k^2}(k_\alpha k_\beta-\delta_{\alpha\beta}k^2)-B(k,\ t)\frac{k_\alpha k_\beta}{k^2}.$$

ここで，

$$\lim_{k\to0}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}A(k,\ t)\mathrm{d}t=\lim_{k\to0}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}B(k,\ t)\mathrm{d}t$$

を考慮すると[10)]，公式（22・94）が得られる．

公式（22・94）は，（22・53 a）の第1式と一致する．

同様に，（22・92）の最後の式は

$$\zeta+\frac{4}{3}\eta=\lim_{k\to0}\frac{1}{Vk^4}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}\boldsymbol{k}\cdot(J_1(\boldsymbol{k}),\ J_1(-\boldsymbol{k},\ t))\cdot\boldsymbol{k}\mathrm{d}t \tag{22・94 a}$$

の形に書ける．ここで，

$$J_1(\boldsymbol{k})=-i\boldsymbol{k}\cdot\left[T(\boldsymbol{k})-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n H(\boldsymbol{k})U-\sum_i\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u n_i(\boldsymbol{k})U\right]$$
$$=-i\boldsymbol{k}\cdot\left\{\mathring{T}(\boldsymbol{k})+U\left[p(\boldsymbol{k})-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n H(\boldsymbol{k})-\sum_i\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u n_i(\boldsymbol{k})\right]\right\},$$

U は単位テンソル，$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k})=-i\boldsymbol{k}\cdot T(\boldsymbol{k})$，$\mathring{T}(\boldsymbol{k})$ はテンソルの発散（div）のない部分を表わす，すなわち，

$$T(\boldsymbol{k})=\mathring{T}(\boldsymbol{k})+p(\boldsymbol{k})U \tag{22・95}$$

である．ここで，

$$\Delta p(\boldsymbol{k})=p(\boldsymbol{k})-\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_n H(\boldsymbol{k})-\sum_i\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_u n_i(\boldsymbol{k})$$

と表示する．そのとき，$J_1(\boldsymbol{k})=-i\boldsymbol{k}\cdot[\mathring{T}(\boldsymbol{k})+U\Delta p(\boldsymbol{k})]$ となる．したがって，

$$\zeta+\frac{4}{3}\eta=\lim_{k\to0}\frac{1}{TVk^4}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}\boldsymbol{kk}:(\mathring{T}(\boldsymbol{k}),\ \mathring{T}(-\boldsymbol{k},\ t)):\boldsymbol{kk}\mathrm{d}t$$
$$+\lim_{k\to0}\frac{1}{TV}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\Delta p(\boldsymbol{k}),\Delta p(-\boldsymbol{k},\ t))\mathrm{d}t,$$

あるいは，

$$\zeta+\frac{4}{3}\eta=\lim_{k\to0}\frac{1}{TV}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\Delta p(\boldsymbol{k}),\ \Delta p(-\boldsymbol{k},\ t))dt$$

$$+\lim_{k\to0}\frac{2}{15\,TV}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\mathring{T}(\boldsymbol{k}):\ \mathring{T}(-\boldsymbol{k},\ t))dt. \qquad (22\cdot96)$$

同様に ζ と η の表式が得られる：

$$\zeta=\lim_{k\to0}\frac{1}{TV}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\Delta p(\boldsymbol{k}),\ \Delta p(-\boldsymbol{k},\ t))dt,$$

$$\eta=\lim_{k\to0}\frac{1}{10\,TV}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\mathring{T}(\boldsymbol{k}):\ \mathring{T}(-\boldsymbol{k},\ t))dt. \qquad (22\cdot97)$$

これらは，それぞれ，(22・54 c)，(22・54 b) と一致する.

このように，運動論的係数の表式 (22・92) は，すでに得られた公式 (22・53 a) に等価である.

エントロピーのバランス方程式

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})=\sigma(\boldsymbol{x}) \qquad (22\cdot98)$$

で，流れと熱力学的な力 (22・85 a)，(22・85 b) を選ぶさいには，

$$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})=\sum_m F_m(\boldsymbol{x},\ t)\langle j_m(\boldsymbol{x},\ t)\rangle_l+\beta(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)p(\boldsymbol{x}), \qquad (22\cdot99\,a)$$

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_m(\langle\dot{P}_m(\boldsymbol{x})\rangle-\langle\dot{P}_m(\boldsymbol{x})\rangle_l)F_m(\boldsymbol{x},\ t) \qquad (22\cdot99\,b)$$

と置くと便利である.

このとき，エントロピーの生成全体は正である：

$$\int\sigma(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}=\sum_{m,k}(\langle\dot{P}_m(\boldsymbol{k})\rangle-\langle\dot{P}_m(\boldsymbol{k})\rangle_l)F_m(-\boldsymbol{k})$$

$$=\sum_{m,n,k}F_n(\boldsymbol{k})\mathcal{L}_{mn}(\boldsymbol{k})F_m{}^*(\boldsymbol{k})\geq0. \qquad (22\cdot100)$$

これまで考察してきた例題は，流体力学方程式を組み立てるために，非平衡統計演算子に対する式 (22・1)，または式 (22・80) のいずれを用いてもよいことを示している.

23. 緩　和　過　程

23・1　一　般　理　論

今までは，系の巨視的な状態は，成分の温度，質量速度，化学ポテンシャルの場を与えることによって完全に特徴づけられると仮定してきた．しかし，実際には，必ずしも常に

そうとは限らない．たとえば，系が互いに弱く相互作用する部分系から成り立っている場合，部分系間のエネルギー交換は難しくなり，統計平衡への接近は次の2段階を経て行なわれる．すなわち，まず部分系で局所的な平衡が成立し，次に，それを阻止しようとする要因がなければ，この局所的平衡が緩やかに全体の統計平衡へ向かう．このような系の状態を表わすには一つの温度だけでは不十分で，各部分系に対して異なった温度を導入する必要がある．

このような状況は，大きな質量差があれば，その系の種々の成分に対して起こる（たとえば，電子-イオンプラズマ[101-103]）し，また，分子の種々の自由度[100,104-107]に対し，あるいは電子スピン，または核のスピンについて現われる[108,109]．気体および液体における散逸過程の熱力学理論は，Kneser[110]，Leontovich，Mandel'shtam[111,112]，およびその他の研究者の研究により発展した（単行本[113]参照）．ボルツマンの運動論的方程式に基づいて，分子の内部自由度を考慮するための形式的な方式は，Wang-Chang と Uhlenbeck[106]によって発展した．彼らの結果は，励起状態を考慮して Snider[114]によって改良された．この方面については，さらに文献107を参照されたい．

ある場合には，ただ一つの流速の場によっては系を記述することができない（たとえば，超音速の流れで速度場が衝撃波のフロントにわたって大きな勾配をもち，したがって速度勾配が小さいという線形散逸理論の基本的仮定が破れているとき）こともある．このような場合，線形散逸過程の限界を破らないためには，衝撃波のフロントの前後で二つの速度場を考えればよい[104,105]．2成分流体の流体力学方程式は，文献115-117に導かれている．超流動体の流体力学を組み立てるためにも，一つの速度場だけでは不十分である[118-121]．

21，22節に論じた非平衡統計演算子を組み立てる一般的方式を，緩和系に一般化することもできる．このためには，弱く相互作用する部分系のそれぞれについて，前に述べたよりも，もっと詳細に保存則を定式化することが必要である．この種の保存則については，すでに19・5項で考察したが，そこでは部分系は内部自由度の量子数によって特徴づけられた．

部分系 i のエネルギー，粒子数，運動量の保存則の形は，

$$\frac{\partial H_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_{H_i}(\boldsymbol{x})=J_{H_i}(\boldsymbol{x}),$$

$$\frac{\partial n_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})=J_i(\boldsymbol{x}), \tag{23・1}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\, T_i(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})$$

となる．ここで，$H_i(\boldsymbol{x})$, $n_i(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x})$ は部分系 i のエネルギー，粒子数，運動量の各密度，$\boldsymbol{j}_{H_i}(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x})$, $T_i(\boldsymbol{x})$ は，それらに対応するエネルギー，粒子数，運動量の各流れを表わし，$J_{H_i}(\boldsymbol{x})$ は部分系 i のエネルギー変化速度，$\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})$ は部分系 i とそれ以外のすべての部分系との相互作用力の密度を表わし，$J_i(\boldsymbol{x})$ は粒子源の密度を表わす．

エネルギー，質量，運動量の密度のそれぞれの総和

$$H(\boldsymbol{x})=\sum_i H_i(\boldsymbol{x}),\qquad \rho(\boldsymbol{x})=\sum_i m_i n_i(\boldsymbol{x}),\qquad \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=\sum_i \boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x})\qquad (23\cdot 2)$$

は次の保存則を満たす：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=0,$$

$$\frac{\partial \rho(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})=0,\qquad (23\cdot 3)$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\mathrm{div}\,T(\boldsymbol{x})=0.$$

保存則（23・1）は，二つの添字に依存する量を表わす一つの方程式の形に書くことができる：

$$\frac{\partial P_{mi}(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\nabla\cdot j_{mi}(\boldsymbol{x})=J_{mi}(\boldsymbol{x}),\qquad (23\cdot 4)$$

ここでは，次の表示法

$$\begin{aligned}
&P_{0i}(\boldsymbol{x})=H_i(\boldsymbol{x}), && j_{0i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{j}_{H_i}(\boldsymbol{x}), && J_{0i}(\boldsymbol{x})=J_{H_i}(\boldsymbol{x}),\\
&P_{1i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{p}_i(\boldsymbol{x}), && j_{1i}(\boldsymbol{x})=T_i(\boldsymbol{x}), && J_{1i}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x}),\qquad (23\cdot 5)\\
&P_{2i}(\boldsymbol{x})=m_i n_i(\boldsymbol{x}), && j_{2i}(\boldsymbol{x})=m_i\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{x}), && J_{2i}(\boldsymbol{x})=m_i J_i(\boldsymbol{x})
\end{aligned}$$

を用いた．演算子 $J_{mi}(\boldsymbol{x})$ は，次の付加条件

$$\sum_i J_{H_i}(\boldsymbol{x})=0,\qquad \sum_i \boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})=0,\qquad \sum_i m_i J_i(\boldsymbol{x})=0\qquad (23\cdot 6)$$

あるいは

$$\sum_i J_{mi}(\boldsymbol{x})=0\qquad (23\cdot 6\,\mathrm{a})$$

を満たす．これらの付加条件は全エネルギー，全運動量，全質量の保存を表わす．

演算子（23・5）は，さまざまな内部自由度をもつ部分系を表わしうるが，また別の意味にも解釈できる．たとえば，化学反応が起こる系を考えると，添字 i は反応物と反応生成物の分子のタイプを示し，添字 m は保存量（エネルギー，質量，運動量）のタイプを表わす．

文献 4, 5にしたがって，保存則 (23・4) をもつ系に対して，21・1項で述べた非平衡統計演算子を組み立てるための一般的な方式をとる．

部分系は，量 $P_{mi}(\boldsymbol{x})$ によって特徴づけられるので，非平衡統計演算子は

$$\rho=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_{m,i}\varepsilon\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}F_{im}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)P_{mi}(\boldsymbol{x},\ t_1)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}$$

$$=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)P_{mi}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right.$$

$$+\sum_{m,i}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left(\dot{P}_{mi}(\boldsymbol{x},\ t_1)F_{im}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\right.$$

$$\left.\left.+P_{mi}(\boldsymbol{x},\ t_1)\frac{\partial F_{im}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t_1}\right)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}\qquad(\varepsilon\to 0)\qquad(23\cdot 7)$$

あるいは，部分積分すると，

$$\rho=Q^{-1}\exp\left\{-\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)P_{mi}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right.$$

$$+\sum_{m,i}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left[j_{mi}(\boldsymbol{x},\ t_1)\cdot\nabla F_{im}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)+P_{mi}(\boldsymbol{x},\ t_1)\frac{\partial F_{im}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t_1}\right.$$

$$\left.\left.+J_{mi}(\boldsymbol{x},\ t_1)F_{im}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\right]\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}\qquad(23\cdot 8)$$

となる．ここで，

$$F_{i0}(\boldsymbol{x},\ t)=\beta_i(\boldsymbol{x},\ t),$$

$$F_{i1}(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta_i(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{v}_i(\boldsymbol{x},\ t),\qquad(23\cdot 9)$$

$$F_{i2}(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta_i(\boldsymbol{x},\ t)\left(\frac{\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)}{m_i}-\frac{1}{2}v_i^2(\boldsymbol{x},\ t)\right),$$

$\beta_i(\boldsymbol{x},\ t)$ は部分系 i の温度の逆数，$\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)$ はその系の化学ポテンシャル，$\boldsymbol{v}_i(\boldsymbol{x},\ t)$ はその系の質量速度である．それらは，2成分流体の流体力学に一般化されるという可能性も考慮して導入したものである．

パラメタ $F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)$ は，熱力学的パラメタの意味をもつように選ばれる．この条件は，

$$\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle=\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l\qquad(23\cdot 10)$$

と置くと満たされる．実際にそのとき，

$$\frac{\delta\ln Q_l}{\delta F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)}=-\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l=-\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\qquad(23\cdot 11)$$

である．ここで，

$$\langle\cdots\rangle_l=\mathrm{tr}\,(\rho_l\cdots),$$

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left\{-\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)P_{mi}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}\qquad(23\cdot 12)$$

は局所平衡分布，

$$Q_l=\mathrm{tr}\exp\left\{-\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)P_{mi}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \tag{23・13}$$

は，それに対応する統計的汎関数である．

関係式（23・11）は，緩和する系に対する熱力学的等式であり，$\beta_i(\boldsymbol{x},\ t)$, $\mu_i(\boldsymbol{x},\ t)$, $\boldsymbol{v}_i(\boldsymbol{x},\ t)$ に，部分系の温度の逆数，化学ポテンシャル，質量速度としての解釈を与える．

部分系の温度概念の物理的意味を解明するためには，熱力学的等式をエントロピーの汎関数微分によって表わすとよい：

$$S=-\langle\ln\rho_l\rangle=\ln Q_l+\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{23・14}$$

（23・14）の変分をとり，（23・11）を考慮すると

$$\frac{\delta S}{\delta\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle}=F_{im}(\boldsymbol{x},\ t) \tag{23・15}$$

が得られる．したがって，

$$\beta_i(\boldsymbol{x},\ t)=\frac{\delta S}{\delta\langle H_i'(\boldsymbol{x})\rangle} \tag{23・16}$$

となる．ここで，$\langle H_i'(\boldsymbol{x})\rangle$ は重心座標系の部分系 i のエネルギー密度である．空間的に一様な場合には，

$$\beta_i=\frac{\partial S}{\partial\langle H_i'\rangle},\qquad \langle H_i'\rangle=\int\langle H_i'(\boldsymbol{x})\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \tag{23・16 a}$$

すなわち，部分系 i の温度の逆数，部分系 i の平均エネルギーに関するエントロピーの微分に等しい．

部分系の温度は必ずしも正ではないが，β_i^{-1} は平衡な場合とは違って必ずしも熱源の温度でないので，そのことは別に逆説的ではない．温度の逆数の意味について詳しくは，23・2項を参照されたい．

エントロピーの時間変化を計算しよう．まず，

$$\frac{\partial\ln Q_l}{\partial t}=-\sum_{m,i}\int\frac{\partial F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{23・17}$$

であることを考慮すると，

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t}&=\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)\left\langle\frac{\partial P_{mi}(\boldsymbol{x})}{\partial t}\right\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x}\\&=-\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)\nabla\langle j_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},\ t)\langle J_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x}\end{aligned} \tag{23・18}$$

あるいは，部分積分すると

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},t)\langle \boldsymbol{j}_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$$

$$+\sum_{m,i}\int\langle \boldsymbol{j}_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\cdot\nabla F_{im}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\sum_{m,i}\int F_{im}(\boldsymbol{x},t)\langle J_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle\mathrm{d}\boldsymbol{x} \qquad (23\cdot 18\,\mathrm{a})$$

が得られる．

以下では質量速度が一つの場合に限って考え，エントロピー密度のバランス方程式を導く．

エントロピーの密度 $S(\boldsymbol{x})$ と，マシュー-プランクの関数の密度 $\Phi(\boldsymbol{x})$ を次の関係式によって導入する：

$$S=\int S(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x},\qquad \Phi=\ln Q_l=\int\Phi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \qquad (23\cdot 19)$$

そうすると，

$$S(\boldsymbol{x})=\sum_{i,m}F_{im}(\boldsymbol{x},t)\langle P_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle+\Phi(\boldsymbol{x}) \qquad (23\cdot 20)$$

はバランス方程式

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{x})}{\partial t}=-\mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})+\sigma(\boldsymbol{x}) \qquad (23\cdot 21)$$

を満たす．ここで，

$$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})=\sum_{m,i}F_{im}(\boldsymbol{x},t)\langle \boldsymbol{j}_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle+\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\Phi(\boldsymbol{x}) \qquad (23\cdot 22)$$

はエントロピーの流れの密度で，

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_{i,m}(\langle \boldsymbol{j}_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle-\langle \boldsymbol{j}_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l)\cdot\nabla F_{im}(\boldsymbol{x},t)+\sum_{i,m}\langle J_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle F_{im}(\boldsymbol{x},t) \qquad (23\cdot 23)$$

はエントロピーの生成である．

(23・21)-(23・23) を導くときには，関係式

$$\sum_{i,m}\langle \boldsymbol{j}_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l\cdot\nabla F_{im}(\boldsymbol{x},t)=-\mathrm{div}\,[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\Phi(\boldsymbol{x})] \qquad (23\cdot 24)$$

を用いた．この式は (20・73) と同様，熱力学的等式

$$\langle n_i(\boldsymbol{x})\rangle_l=\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{x})}{\partial\nu_i(\boldsymbol{x})},\qquad \langle H_i'(\boldsymbol{x})\rangle_l=-\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{x})}{\partial\beta_i(\boldsymbol{x})},\qquad \nu_i=\beta_i\mu_i \qquad (23\cdot 25)$$

と，次の関係式

$$\Phi(\boldsymbol{x})=\sum_i\Phi_i(\boldsymbol{x})=\sum_i\beta_i p_i,\qquad p_i=\langle T_i'(\boldsymbol{x})\rangle_l \qquad (23\cdot 25\,\mathrm{a})$$

を考慮して得られる．これらの表式でプライムは，例によって速度 $\boldsymbol{v}$ で動く系を示す．

流出源 $J_{mi}(\boldsymbol{x})$ は関係式 (23・6 a) で関係づけられるので，独立ではない．

l 番目の流出源を消去すると，

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_{i,m}(\langle j_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle-\langle j_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l)\cdot\nabla F_{im}(\boldsymbol{x},t)$$
$$+\sum_{i,m}\langle J_{mi}(\boldsymbol{x})\rangle[F_{im}(\boldsymbol{x},t)-F_{lm}(\boldsymbol{x},t)] \tag{23・26}$$

が得られる．

∇F_{im} のかわりに，熱力学的な力

$$X_{i0}=\nabla\beta_i(\boldsymbol{x},t),$$
$$X_{i1}=-\beta_i(\boldsymbol{x},t)\nabla\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t), \tag{23・27}$$
$$X_{i2}=-\frac{1}{m_i}\nabla\nu_i(\boldsymbol{x},t)=-\frac{1}{m_i}\nabla\beta_i(\boldsymbol{x},t)\mu_i(\boldsymbol{x},t)$$

を導入すると，(23・26) は具体的に

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_i\langle \boldsymbol{j}'_{H_i}(\boldsymbol{x})\rangle\nabla\beta_i$$
$$-\sum_i\beta_i(\langle T_i'(\boldsymbol{x})\rangle-\langle T_i'(\boldsymbol{x})\rangle_l):\nabla\boldsymbol{v}-\sum_i\langle \boldsymbol{j}_i'(\boldsymbol{x})\rangle\nabla\nu_i$$
$$+\sum_i\langle J'_{H_i}(\boldsymbol{x})\rangle(\beta_i-\beta_l)-\sum_i m_i\langle J_i(\boldsymbol{x})\rangle\left(\frac{\nu_i}{m_i}-\frac{\nu_l}{m_l}\right) \tag{23・26 a}$$

の形に書き換えられる．ここで，

$$J_{H_i}'(\boldsymbol{x})=J_{H_i}(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{v}.$$

(23・26 a) を (22・39) と比較すると，緩和系には新しいエントロピー源，すなわち，(23・36 a)の最後の２項で表わされる部分系間のエネルギーと粒子の交換に関係したエントロピー源が加わっていることがわかる．

もっと簡明な行列表示で書くために，流れと流出源に対して次式

$$j^{mi}(\boldsymbol{x})=\begin{Bmatrix} j_{mi}(\boldsymbol{x}) \\ J_{mi}(\boldsymbol{x}) \end{Bmatrix} \tag{23・28}$$

を，熱力学的な力に対して次式

$$X_{im}(\boldsymbol{x},t)=\{\nabla F_{im}(\boldsymbol{x},t),\ F_{im}(\boldsymbol{x},t)-F_{lm}(\boldsymbol{x},t)\} \tag{23・28 a}$$

を導入すると，(23・26) は

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_{i,m}(\langle j^{mi}(\boldsymbol{x})\rangle-\langle j^{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l)\cdot X_{im}(\boldsymbol{x},t) \tag{23・29}$$

の形に書ける．なぜなら，次の関係式が成り立つからである：

$$\langle J_0(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle J_H(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle J_H'(\boldsymbol{x})\rangle_l+\langle \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})\rangle_l\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)=0,$$
$$\langle J_1(\boldsymbol{x})\rangle=\langle \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})\rangle_l=\langle \boldsymbol{f}'(\boldsymbol{x})\rangle_l=0,$$

ここで，プライムは重心系における平均を表わす．また，公式 (19・42 b)，(19・46 c) と，速度が力の作用距離の程度の距離であまり変化しないことを考慮した．

流れ，流出源と熱力学的な力との間の線形関係は，保存則（23・4）を統計演算子（23・8）で平均し，熱力学的な力に関して線形の項までに限ることによって得られる．定常的な場合，

$$\langle j^{mi}(\boldsymbol{x})\rangle=\langle j^{mi}(\boldsymbol{x})\rangle_l+\sum_{m_1,i_1}\int L_{mi}^{m_1i_1}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_{i_1m_1}(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (23\cdot 30)$$

が得られる．ここで，

$$L_{mi}^{m_1i_1}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(j^{mi}(\boldsymbol{x}),\ j^{m_1i_1}(\boldsymbol{x}',\ t))\mathrm{d}t$$

は運動論的係数である．（23・30）を（23・29）に代入すると，

$$\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_{\substack{i,m\\ i_1,m_1}}\int X_{i_1m_1}(\boldsymbol{x})\cdot L_{mi}^{m_1i_1}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}')\cdot X_{im}(\boldsymbol{x}')\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \qquad (23\cdot 31)$$

が得られる．このとき，すでに述べたと同様，

$$\int\sigma(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}>0$$

である．

ここで考えている問題の重要な一つの例は，弱く相互作用する部分系から成る，空間的に一様な系の不可逆過程である．その例としては，混合系の中の温度の異なる成分間のエネルギー交換（23・4項参照），あるいは，均質相の化学反応（23・5項参照）が挙げられる．この場合，エネルギーと粒子数の保存則は，

$$\dot{H}_i=J_{H_i}=\frac{1}{i\hbar}[H_i,\ H],\qquad \dot{N}_i=J_{N_i}=\frac{1}{i\hbar}[N_i,\ H] \qquad (23\cdot 32)$$

となる．ここで，H_i, N_i は部分系 i のエネルギーと粒子数で

$$\sum_i J_{H_i}=0,\qquad \sum_i J_{N_i}=0 \qquad (23\cdot 32\,\mathrm{a})$$

である．

保存則（23・32）には，準運動積分

$$\overline{H}_i=H_i-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\dot{H}_i(t)\mathrm{d}t,\qquad \overline{N}=N_i-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\dot{N}_i(t)\mathrm{d}t \qquad (23\cdot 32\,\mathrm{b})$$

が対応し，定常的な場合，非平衡統計演算子

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\sum_i\beta_i(\overline{H}_i-\mu_i\overline{N}_i)\right]=Q^{-1}\exp\Bigl[-\sum_i\beta_i(H_i-\mu_iN_i)$$

$$+\sum_i(\beta_i-\beta_1)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\dot{H}_i(t)\mathrm{d}t-\sum_i(\beta_i\mu_i-\beta_1\mu_1)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\dot{N}_i(t)\mathrm{d}t\Bigr] \qquad (23\cdot 33)$$

が対応する．（23・32）を（23・33）で平均すると

$$\langle\dot{H}_i\rangle=\sum_m [L_{\dot{H}_i\dot{H}_m}(\beta_m-\beta_1)-L_{\dot{H}_i\dot{N}_m}(\beta_m\mu_m-\beta_1\mu_1)],$$
$$\langle\dot{N}_i\rangle=\sum_m [L_{\dot{N}_i\dot{H}_m}(\beta_m-\beta_1)-L_{\dot{N}_i\dot{N}_m}(\beta_m\mu_m-\beta_1\mu_1)] \qquad (23\cdot34)$$

が得られる．ここで，

$$L_{\dot{H}_i\dot{H}_m}=\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\dot{H}_i,\ \dot{H}_m(t))dt,$$
$$L_{\dot{H}_i\dot{N}_m}=\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\dot{H}_i,\ \dot{N}_m(t))dt, \qquad (23\cdot34\,a)$$
$$L_{\dot{N}_i\dot{N}_m}=\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(\dot{N}_i,\ \dot{N}_m(t))dt$$

は運動論的係数である．

次の 23・2 項と 23・3 項で，固体の核スピン系と半導体の伝導電子の緩和過程の具体例を考察する．化学反応速度の理論で，化学ポテンシャルの差が小さいという仮定は，時には満たされないことがあり，非線形効果を考慮することが重要になる．それについては 23・5 項で考える．

23・2　結晶の核スピン緩和[46)]

以上に考察した方法の応用例として，Buishvili[46)] にしたがい，磁性をもつ不純原子や結晶格子と相互作用する核スピンの緩和を考えよう．系のハミルトニアンを

$$H=H_I+H_d+H_l+H_{Id}+H_{dl} \qquad (23\cdot35)$$

の形に書く．ここで，

$$H_I=-\omega_n\sum_i I_i^z \qquad (23\cdot35\,a)$$

は，一定磁場中の核のゼーマン・エネルギー，I_i^z は核スピンの z 成分，ω_n は核スピンの歳差振動数，

$$H_d=\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\ \alpha,\beta}} u_{ij}^{\alpha\beta}I_i^\alpha I_j^\beta \qquad (23\cdot35\,b)$$

は核スピンの双極子−双極子相互作用，H_l は格子のハミルトニアンであるが，その具体的な形はここでは必要ない．

$$H_{Id}=\sum_{\substack{i,j\\ \alpha,\beta}} v_{ij}^{\alpha\beta}I_i^\alpha S_j^\beta \qquad (23\cdot35\,c)$$

は電子部分系と核部分系の相互作用で，S_j^β は磁気的不純物原子の電子スピンである．(23・35 c) のうち，良い近似として核スピンの反転をひき起こす項だけをとればよい．すなわち

$$H_{Id}=\frac{1}{2}\sum_{i,n}[v^{-z}(i,n)I_i^{+}+v^{z}(i,n)I_i^{-}]S_n^{z},$$
$$I_i^{\pm}=I_i^{x}\pm iI_i^{y}. \qquad (23\cdot 35\mathrm{d})$$

最後に，H_{dl} は核スピンと格子の相互作用である．ここでは核磁化が場所（不純原子からの距離）に依存しないで，空間的に一様な場合だけに限って考える．そうでなければ，核スピンの拡散を考慮しなければならない[43,44,46]．

核のゼーマンエネルギーの部分からなる系 H_I，双極子-双極子相互作用のエネルギー H_d，格子系のエネルギーと他の相互作用のエネルギーをひっくるめた $H_l+H_{Id}+H_{dl}$ を互いに弱く結合している部分系とみなす．これらの間のエネルギー交換は，H_I が H_d と可換なので，演算子方程式

$$\frac{\mathrm{d}H_I}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[H_I,H]=\frac{1}{i\hbar}[H_I,H_{Id}]\equiv K_I,$$
$$\frac{\mathrm{d}H_d}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[H_d,H]=\frac{1}{i\hbar}[H_d,H_{Id}+H_{dl}]\equiv K_d \qquad (23\cdot 36)$$

によって表わせる．(23・36) の右辺は小さいから，部分系をほとんど独立とみなせる．

定常的な場合，いま問題にしている部分系に対応する統計演算子は，

$$\rho=Q^{-1}\exp[-\beta_I\overline{H}_I-\beta_d\overline{H}_d-\beta(H-\overline{H}_I-\overline{H}_d)]$$
$$=Q^{-1}\exp\Big[-\beta_IH_I-\beta_dH_d-\beta(H-H_I-H_d)$$
$$+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(\beta_I-\beta)K_I(t)\mathrm{d}t+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(\beta_d-\beta)K_d(t)\mathrm{d}t\Big] \qquad (23\cdot 37)$$

の形になる．ここで，β_I, β_d, β は，それぞれ，核ゼーマン・エネルギー（NZR），双極子-双極子エネルギー（DDR），および格子のそれぞれの温度の逆数である．DDR の温度概念は，Provotorov により核磁気共鳴理論に関する論文の中ではじめて導入された[35]．

非平衡統計演算子 (23・37) は，もともと定常状態に対応するものだが，β_I と β_d が緩やかに時間に依存する場合を考えることにすれば非定常状態にもこれを適用してよい．

(23・37) を用いて計算されるバランス演算子方程式 (23・36) の平均値は，緩和方程式を与える：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_I\rangle_l=\langle K_I\rangle=\sum_i L_{Ii}(\beta_i-\beta),$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_d\rangle_l=\langle K_d\rangle=\sum_i L_{di}(\beta_i-\beta) \qquad (i=I,\ d), \qquad (23\cdot 38)$$

ここで，

$$L_{ij}=\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}(K_i,\ K_j(t))\mathrm{d}t$$

は運動論的係数である．式（23・38）では，

$$\langle K_I\rangle_l=\langle K_d\rangle_l=0$$

と，

$$\langle H_I\rangle=\langle H_I\rangle_l,\qquad \langle H_d\rangle=\langle H_d\rangle_l$$

を考慮した．ここの添字 l は，準平衡統計演算子に関する平均を意味する：

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left[-\beta_I H_I-\beta_d H_d-\beta(H-H_I-H_d)\right].\tag{23・39}$$

平均エネルギーの時間微分を，温度の逆数の時間微分により表わそう：

$$\frac{\mathrm{d}\langle H_I\rangle_l}{\mathrm{d}t}\simeq\frac{\mathrm{d}\langle H_I\rangle_l}{\mathrm{d}\beta_I}\frac{\mathrm{d}\beta_I}{\mathrm{d}t}=-\langle H_I^2\rangle_l\frac{\mathrm{d}\beta_I}{\mathrm{d}t},$$
$$\frac{\mathrm{d}\langle H_d\rangle_I}{\mathrm{d}t}\simeq\frac{\mathrm{d}\langle H_d\rangle_I}{\mathrm{d}\beta_d}\frac{\mathrm{d}\beta_d}{\mathrm{d}t}=-\langle H_d^2\rangle_l\frac{\mathrm{d}\beta_d}{\mathrm{d}t},\tag{23・40}$$

ここでは，$\langle H_dH_I\rangle$ を含む項は無視した．（23・40）を考慮すると，緩和方程式は

$$\frac{\mathrm{d}\beta_I}{\mathrm{d}t}=-\frac{\beta_I-\beta}{\tau_I}+\frac{\beta_d-\beta}{\tau_{Id}},\qquad \frac{\mathrm{d}\beta_d}{\mathrm{d}t}=-\frac{\beta_d-\beta}{\tau_d}+\frac{\beta_I-\beta}{\tau_{dI}}\tag{23・41}$$

の形に書き換えられる．ここで，τ_I, τ_d, τ_{Id}, τ_{dI} は，関係式

$$\tau_I=L_{II}^{-1}\langle H_I^2\rangle_l,\qquad \tau_{Id}=-L_{Id}^{-1}\langle H_I^2\rangle_l,$$
$$\tau_d=L_{dd}^{-1}\langle H_d^2\rangle_l,\qquad \tau_{dI}=-L_{dI}^{-1}\langle H_d^2\rangle_l\tag{23・42}$$

によって，運動論的係数（23・38 a）と関係づけられる緩和時間である．

スピン系に対して高温近似を用い，（23・3 a）の指数を βH_l 以外のすべての量で展開することができる．このとき，緩和時間の公式は，次の形に変換される：

$$\tau_I^{-1}=\frac{\mathrm{tr}\,(1)\beta}{\mathrm{tr}\,(H_I^2)}\int_0^\beta\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}\frac{\mathrm{tr}\,[e^{-\beta H_l}K_IK_I(t+i\hbar\tau)]}{\mathrm{tr}\,e^{-\beta H_l}}\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t,$$
$$\tau_d^{-1}=\frac{\mathrm{tr}\,(1)\beta}{\mathrm{tr}\,(H_d^2)}\int_0^\beta\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}\frac{\mathrm{tr}\,[e^{-\beta H_l}K_dK_d(t+i\hbar\tau)]}{\mathrm{tr}\,e^{-\beta H_l}}\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t,$$
$$\tau_{Id}^{-1}=-\frac{\mathrm{tr}\,(1)\beta}{\mathrm{tr}\,(H_I^2)}\int_0^\beta\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}\frac{\mathrm{tr}\,[e^{-\beta H_l}K_IK_d(t+i\hbar\tau)]}{\mathrm{tr}\,e^{-\beta H_l}}\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t,\tag{23・42 a}$$
$$\tau_{dI}^{-1}=-\frac{\mathrm{tr}\,(1)\beta}{\mathrm{tr}\,(H_d^2)}\int_0^\beta\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}\frac{\mathrm{tr}\,[e^{-\beta H_l}K_dK_I(t+i\hbar\tau)]}{\mathrm{tr}\,e^{-\beta H_l}}\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t.$$

（23・42 a）の対角和は，スピン行列の固有関数に関してとる．

緩和時間の式（23・42 a）以後の計算は文献 46 を，また，結果の考察は文献 122 を参照されたい．

非平衡統計演算子によって，スピン温度の概念，たとえば，スピン温度 β_I^{-1} の概念を

自然に導入することが可能になる．β_I^{-1} は格子温度 β^{-1} とは異なり，負にもなりうる．これは非平衡統計熱力学に関して何も逆説的なことではない．なぜなら，$T_I=\beta_I^{-1}$ は熱源の温度ではなく，関係式

$$\beta_I=\frac{\partial S}{\partial\langle H_I\rangle} \tag{23・43}$$

によって定められるからである．ここで，S はエントロピーである．

負の温度は，平衡な場合[92]に対して形式的に導入された．これは，たとえば，スピン系のようにエネルギー・スペクトルに上限がある系に対して可能になる．そうでないと，負の温度のときの統計和は発散する．しかし，スペクトルに上限のある現実の系は，常にスペクトルに上限のない系と互いに作用し合っているので，全体系のスペクトルに上限はない．したがって，負の温度は非平衡な場合に対してのみ無理なく導入できるものである．負の温度の存在に関する実験的検証については，文献 123，124 を参照されたい．

時間的に変動する磁場がスピン系に働いているという重要な場合は，非定常非平衡過程である．しかし，この問題は，まず，周波数 ω で回転する座標系に移すことによって周波数 ω の変動磁場を消去し，次に，この系に非平衡統計演算子を導入すれば，形式的に定常な場合に帰着させることができる．このことは Buishvili の論文[46]でなされており，回転する座標系における温度という概念に到達する．しかし，残念ながら，スピン系と格子の間に相互作用があれば，振動座標系に移しても完全にハミルトニアンの時間依存性を取り除くことはできない．したがって，まずはじめに格子を考慮せずに方程式を得てから，次に，格子の影響を表わす項を得られた方程式に導入する．Buishvili[46a]によって考案された変動磁場を考慮するもっと首尾一貫したもう一つの方法は，はじめに，古典的な変動磁場を量子的な部分系とみなし，次に，場の変数の量子的相関を古典的なもので置き換え，その部分系の温度を無限大にする，方法である．変動磁場を含めれば非平衡統計演算子を，核の動的な分極を調べるのに用いることができる．この方法の核磁気緩和への応用については文献 193-200 を参照されたい．

23・3　磁場中の半導体における伝導電子のスピン-格子緩和[53b]

非平衡統計演算子を緩和過程の理論に応用したもう一つの例として Kalashnikov[53b]にしたがって，磁場中で量子化された運動をする伝導電子のスピン-格子緩和を考えよう．この問題は，それ以前運動論的方程式の方法によって文献 125, 126 で研究されたものである．

磁場中で光学的フォノンと相互作用する伝導電子のハミルトニアンは，

$$H=H_{\rm k}+H_{\rm s}+H_{\rm p}+H_{\rm ep}+H_{\rm pl}+H_{\rm l} \qquad (23\cdot 44)$$

の形に書ける．ここで，$H_{\rm k}$ は電子の運動論的エネルギー，$H_{\rm s}$ は電子のゼーマン・エネルギーである．$H_{\rm k}$ と $H_{\rm s}$ の和，すなわち，磁場中の自由電子のエネルギー $H_{\rm e}$ は

$$H_{\rm e}=H_{\rm k}+H_{\rm s}=\sum_{\nu,\sigma}\varepsilon_{\nu\sigma}a^{+}_{\nu\sigma}a_{\nu\sigma} \qquad (23\cdot 44\,{\rm a})$$

である．ここで，

$$\varepsilon_{\nu\sigma}=\frac{p_z{}^2}{2m}+\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2}\sigma g\mu_0 H \qquad (\sigma=\pm1) \qquad (23\cdot 44\,{\rm b})$$

は z 軸に平行な磁場の中での自由電子のエネルギー準位，$\nu=(n,\,p_x,\,p_z)$ は自由電子の量子数，g は伝導電子の g 因子，μ_0 はボーア磁子，$\omega=eH/mc$ はラーモア周波数，式（23・44 b）の最後の項は電子のゼーマン・エネルギー $H_{\rm s}$ を与える．さらに，

$$H_{\rm p}=\sum_{q\lambda}\hbar\Omega_{q\lambda}C^{+}_{q\lambda}C_{q\lambda} \qquad (23\cdot 44\,{\rm c})$$

は光学的フォノンのエネルギーである．ここに，q,λ は，それぞれ，エネルギー $\hbar\Omega_{q\lambda}$ の光学的フォノンの運動量と分極の添字を表わす．

$$H_{\rm ep}=\sum_{\substack{\nu\sigma,\nu'\sigma'\\ q,\lambda}}(U^{q\lambda}_{\nu'\sigma',\nu\sigma}C_{q\lambda}+\overset{*}{U}{}^{q\lambda}_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}C^{+}_{q\lambda})a^{+}_{\nu'\sigma'}a_{\nu\sigma} \qquad (23\cdot 44\,{\rm d})$$

は電子-フォノン相互作用，$H_{\rm pl}$ は光学的フォノンと熱源との相互作用エネルギー，$H_{\rm l}$ は熱源のエネルギーである．たとえば，光学的フォノンの電子にかかわりのない緩和は，光学的フォノンが 2 個の音響学的フォノンに崩壊する過程とその逆の過程に関係する．そこで，その相互作用は次のように書ける：

$$H_{\rm pl}=\sum_{qq'\lambda\lambda'\lambda''}(\Phi^{qq'q-q'}_{\lambda\lambda'\lambda''}C_{q\lambda}b_{q'\lambda'}{}^{+}b^{+}_{q-q',\lambda''}+\overset{*}{\Phi}{}^{qq'q-q'}_{\lambda\lambda'\lambda''}C^{+}_{q\lambda}b_{q'\lambda'}b_{q-q',\lambda''}), \qquad (23\cdot 44\,{\rm e})$$

$$H_{\rm l}=\sum_{q\lambda}\hbar\omega_{q\lambda}b^{+}_{q\lambda}b_{q\lambda} \qquad (23\cdot 44\,{\rm f})$$

ここに，$\omega_{q\lambda}$ は音響学的フォノンの周波数である．

$H_{\rm s}$, $H_{\rm p}$ とハミルトニアンのそれ以外の部分とを，弱く相互作用する部分系とみなそう．部分系間のエネルギーの相互の交換は，演算子方程式

$$\begin{aligned}\frac{{\rm d}H_{\rm s}}{{\rm d}t}&=\frac{1}{i\hbar}[H_{\rm s},\,H]=\frac{1}{i\hbar}[H_{\rm s},\,H_{\rm ep}]\equiv\dot{H}_{\rm s(p)},\\ \frac{{\rm d}H_{\rm p}}{{\rm d}t}&=\frac{1}{i\hbar}[H_{\rm p},\,H]=\frac{1}{i\hbar}[H_{\rm p},\,H_{\rm ep}+H_{\rm pl}]\equiv\dot{H}_{\rm p(e)}+\dot{H}_{\rm p(l)}\end{aligned} \qquad (23\cdot 45)$$

で表わされる．

いま問題にしている部分系に対応する定常的な非平衡演算子は次式で表わされる：

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\beta_{\rm s}\bar{H}_{\rm s}-\beta_{\rm p}\bar{H}_{\rm p}-\beta(H-\bar{H}_{\rm s}-\bar{H}_{\rm p}-\mu N)\right], \qquad (23\cdot 46)$$

ただし，

$$\bar{H}_{\mathrm{s}}=H_{\mathrm{s}}-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\dot{H}_{\mathrm{s(p)}}(t)\mathrm{d}t,$$
$$\bar{H}_{\mathrm{p}}=H_{\mathrm{p}}-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}[\dot{H}_{\mathrm{p(e)}}(t)+\dot{H}_{\mathrm{p(1)}}(t)]\mathrm{d}t, \tag{23・47}$$

また，Nは全電子数である．したがって，次のようになる：

$$\begin{aligned}\rho=Q^{-1}\exp\Big\{&-\beta_{\mathrm{s}}H_{\mathrm{s}}-\beta_{\mathrm{p}}H_{\mathrm{p}}-\beta(H-H_{\mathrm{s}}-H_{\mathrm{p}}-\mu N)\\&+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(\beta_{\mathrm{s}}-\beta)\dot{H}_{\mathrm{s(p)}}(t)\mathrm{d}t\\&+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(\beta_{\mathrm{p}}-\beta)[\dot{H}_{\mathrm{p(e)}}(t)+\dot{H}_{\mathrm{p(1)}}(t)]\mathrm{d}t\Big\},\end{aligned} \tag{23・48}$$

ここで，β_{s}^{-1}は電流キャリア（伝導電子）のスピン温度，β_{p}^{-1}は“熱い”フォノンの温度である．残りの結晶の自由度には，一定温度β^{-1}が対応する．

熱力学的な力，$\beta_{\mathrm{s}}-\beta$, $\beta_{\mathrm{p}}-\beta$ に関して線形近似を行なうと，非平衡統計演算子（23・48）は次のように書ける：

$$\begin{aligned}\rho=\Big\{&1-(\beta_{\mathrm{s}}-\beta)\beta^{-1}\int_{0}^{\beta}\mathrm{d}\tau\Big[H_{\mathrm{s}}(i\hbar\tau)-\langle H_{\mathrm{s}}\rangle_0-\beta\frac{\partial\mu}{\partial\beta_{\mathrm{s}}}(N(i\hbar\tau)-\langle N\rangle)\Big]\\&-(\beta_{\mathrm{p}}-\beta)\beta^{-1}\int_{0}^{\beta}\mathrm{d}\tau[H_{\mathrm{p}}(i\hbar\tau)-\langle H_{\mathrm{p}}\rangle_0]\\&+(\beta_{\mathrm{s}}-\beta)\beta^{-1}\int_{0}^{\beta}\mathrm{d}\tau\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t}\dot{H}_{\mathrm{s(p)}}(t+i\hbar\tau)\\&+(\beta_{\mathrm{p}}-\beta)\beta^{-1}\int_{0}^{\beta}\mathrm{d}\tau\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\,\mathrm{e}^{\varepsilon t}[\dot{H}_{\mathrm{p(e)}}(t+i\hbar\tau)+\dot{H}_{\mathrm{p(1)}}(t+i\hbar\tau)]\Big\}\rho_0,\end{aligned} \tag{23・49}$$

ただしここで，非平衡化学ポテンシャルを$\beta_{\mathrm{s}}-\beta$に関して展開した．また，ρ_0は相互作用を考慮しないときの平衡統計演算子である．

量$\partial\mu/\partial\beta_{\mathrm{s}}$は，$\langle N\rangle_1=\langle N\rangle_0$の条件，すなわち

$$(N, H_{\mathrm{s}})=\beta\frac{\partial\mu}{\partial\beta_{\mathrm{s}}}(N, N) \tag{23・49 a}$$

から求める．バランス方程式（23・45）を演算子（23・49）に関して平均すると，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_{\mathrm{s}}\rangle=(\beta_{\mathrm{s}}-\beta)L_{\mathrm{ss}}+(\beta_{\mathrm{p}}-\beta)L_{\mathrm{sp}},$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_{\mathrm{p}}\rangle=(\beta_{\mathrm{s}}-\beta)L_{\mathrm{ps}}+(\beta_{\mathrm{p}}-\beta)L_{\mathrm{pp}} \tag{23・50}$$

のような緩和方程式が得られる．ここで

$$
\left.
\begin{aligned}
L_{ss}&=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}(\dot{H}_{s(p)},\ \dot{H}_{s(p)}(t)),\\
L_{pp}&=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}(\dot{H}_{p(e)}+\dot{H}_{p(l)},\ \dot{H}_{p(e)}(t)+\dot{H}_{p(l)}(t)),\\
L_{sp}&=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}(\dot{H}_{s(p)},\ \dot{H}_{p(e)}(t)+\dot{H}_{p(l)}(t)),\\
L_{ps}&=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}(\dot{H}_{p(e)}+\dot{H}_{p(l)},\ \dot{H}_{s(p)}(t))
\end{aligned}
\right\}\qquad (23\cdot 50\,\mathrm{a})
$$

は運動論的係数である．

運動論的係数（23・50 a）を，電子-フォノン相互作用（23・44 d）のべきで計算する方法については，文献 53 c を参照されたい．この項で述べた計算方式は Kalashnikov により，磁気的不純物原子を含む半導体電子が磁場によって量子化された運動をしている場合のスピン-格子緩和の理論[53c] と熱い電子の理論[54] に応用された（文献 201-203，206，242，244，245，247 参照）．

23・4　弱く相互作用する二つの部分系間のエネルギーの交換[55]

今まではすべて流れの式において熱力学的な力に関して線形項だけを考慮すれば十分な，非平衡度の弱い系だけに限って線形の散逸過程を考えてきたが，輸送過程の理論では線形近似が有効でない場合がしばしばある．たとえば，化学反応速度は通常熱力学的な力に関して線形ではないし[27]，強電場中の半導体の電気伝導度は本質的に非線形である[54]．非平衡統計演算子の方法によればこのような非平衡度の強い過程を研究することができる．すなわち，III章で述べた久保の一般的方法が適用できない場合にもこの方法は適用できるのである．

非線形効果を考慮するためには，もはや小さくはない熱力学的な力に関してでなく，他の微小パラメタに関して統計演算子を展開する．

弱く相互作用する二つの部分系間のエネルギーの交換が，たとえば成分粒子の質量の間に大きな差があったり，対応する有効断面積が小さいために，きわめて遅い場合 Pokrovskii の論文[55] にしたがって考えてみよう．以下に示すように，このような系では温度差が大きいという特徴があり，エネルギーの交換過程は熱力学的な力に関して非線形である．

系のハミルトニアンとして

$$H=H_1+H_2 \qquad (23\cdot 51)$$

をとる．ここで，H_1 と H_2 は各部分系のハミルトニアン

$$H_1=\sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha + u, \qquad H_2=\sum_\mu E_\mu b_\mu^+ b_\mu,$$
$$u=\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'} \langle\alpha\mu|\Phi|\alpha'\mu'\rangle a_\alpha^+ b_\mu^+ b_{\mu'} a_{\alpha'} \tag{23・52}$$

である．ここに α, μ は，それぞれ，成分 1，成分 2 の粒子の量子数，Φ は成分 1，成分 2 の粒子間の相互作用ポテンシャルである．同種粒子間の相互作用は，簡単のために省略した．それは，量子液体の理論[127,128]の場合と同様，素励起エネルギー E_α, E_μ をくり込まれた値とみなして，その中に含まれているものと仮定する．

全ハミルトニアンは運動の積分であるから，二つの部分系に分けるとき，どちらかの部分系のエネルギーだけが独立である．そして，小さな相互作用エネルギーをどちらに割り振るかはどうでもよいことである．相互作用エネルギーがエネルギーのバランスの点で重要になるときには，それを改めて一つのエネルギー源とみなすことができる．たとえば，双極子–双極子相互作用はこのように扱える（23・2 項参照）．

部分系間のエネルギー流の演算子は次のようになる：

$$J_1=\dot{H}_1=\frac{1}{i\hbar}[H_1, H]$$
$$=\frac{1}{i\hbar}\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'}(E_{\mu'}-E_\mu)\langle\alpha\mu|\Phi|\alpha'\mu'\rangle a_\alpha^+ b_\mu^+ b_{\mu'} a_{\alpha'}, \tag{23・53}$$
$$J_2=\dot{H}_2=-J_1.$$

式（23・53）から力学変数のバランス方程式が得られ，非平衡統計演算子が組み立てられる．このとき，エネルギー交換が緩慢で，部分系の温度は時間的にきわめて緩やかに変化するとすれば，定常的理論の範囲内で問題を取り扱うことができる．実際に非定常であることを取り入れるには，エネルギーの流れの表式で，より高次の項まで考慮されねばならない．

一般的な方法にしたがって，統計演算子を組み立てる：

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\beta_1(\overline{H}_1-\mu_1 N_1)-\beta_2(\overline{H}_2-\mu_2 N_2)\right]$$
$$=Q^{-1}\exp\left[-\beta_1(H_1-\mu_1 N_1)-\beta_2(H_2-\mu_2 N_2)\right.$$
$$\left.+\int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t}(\beta_1-\beta_2)\dot{H}_1(t)\,dt\right], \tag{23・54}$$

ここで，β_1, β_2 は温度の逆数，μ_1, μ_2 は化学ポテンシャル，N_1, N_2 は部分系の粒子数演算子である．エネルギー交換が緩やかであると仮定されれば，演算子 $\dot{H}_1$ には小さいパラメタが存在する．小さいパラメタに関して 2 次の項までに限って，（23・53）の流れを分布（23・54）に関して平均すると

$$\langle \dot{H}_1 \rangle = (\beta_1 - \beta_2)\int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}t e^{\varepsilon t} \int_0^1 \mathrm{d}\tau \langle \dot{H}_1 e^{-\tau B} \dot{H}_1(t) e^{\tau B} \rangle_l \qquad (23 \cdot 55)$$

が得られる．ここで，$\langle \cdots \rangle_l$ は，次の準平衡分布に関する平均を表わす：

$$\rho_l = Q_l^{-1} e^{-B}, \qquad (23 \cdot 56)$$

$$B = \beta_1(H_1 - \mu_1 N_1) + \beta_2(H_2 - \mu_2 N_2), \qquad (23 \cdot 57)$$

ここに，H_1 では，相互作用 u が省略されている．

式（23・55）は，形式的には熱力学的な力 $\beta_1 - \beta_2$ と流れ $\langle \dot{H}_1 \rangle$ の間の線形関係のように見える．しかし，実際には，平衡分布ではなく，非平衡分布（23・56）に関して平均が行なわれているので，式（23・55）は $\beta_1 - \beta_2$ に関して非線形である．

式（23・55）は，演算子 H_1, H_2 で粒子間の相互作用が考慮されている場合にも成り立つ．そのとき演算子（23・53）には，同一粒子間の相互作用ポテンシャルに依存する付加項が含まれる．

エネルギーの流れの平均（23・55）を計算する．（23・53）を（23・55）に代入し，τ に関して積分すると，次の式が得られる：

$$\langle \dot{H}_1 \rangle = -\int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}t\, e^{\varepsilon t} (\beta_1 - \beta_2) \sum_{\substack{\alpha\mu\alpha'\mu' \\ \alpha_1\mu_1\alpha_1'\mu_1'}} \frac{1}{i\hbar} (E_{\mu_1'} - E_{\mu_1})(E_{\mu'} - E_{\mu})$$

$$\times \langle \alpha\mu|\Phi|\alpha'\mu' \rangle \langle \alpha_1\mu_1|\Phi|\alpha_1'\mu_1' \rangle \frac{G^{\alpha\mu\alpha'\mu'}_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_1\mu_1}(-t)}{\beta_1(E_\alpha - E_{\alpha'}) + \beta_2(E_\mu - E_{\mu'})}, \qquad (23 \cdot 58)$$

ただし，次のグリーン関数を導入した：

$$G^{\alpha\mu\alpha'\mu'}_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_1\mu_1}(t - t_1)$$

$$= (i\hbar)^{-1} \theta(t - t_1) \left\langle \left[a_\alpha^+ b_\mu^+ b_{\mu'} a_{\alpha'},\ \exp\left(\frac{-iH(t - t_1)}{\hbar} \right) \right.\right.$$

$$\left.\left. \times a_{\alpha_1}^+ b_{\mu_1}^+ b_{\mu_1'} a_{\alpha_1'} \exp\left(\frac{iH(t - t_1)}{\hbar} \right) \right] \right\rangle_l. \qquad (23 \cdot 59)$$

これは，16節で考察した2時間グリーン関数（15・48）を準平衡集団に一般化したものである．

相互作用が弱い場合，グリーン関数（23・59）において，演算子をハイゼンベルク表示で表わすさい，相互作用は無視することができる．なぜならば，（23・58）にはすでに相互作用に関して2次の因子が入っているからである．したがって，グリーン関数(23・59)は，ウィックの定理により演算子を対に組み合わせることによって，直接に計算される：

$$G^{\alpha\mu\alpha'\mu'}_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_1\mu_1}(t - t_1) = (i\hbar)^{-1} \theta(t - t_1) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_\alpha + E_\mu - E_{\alpha'} - E_{\mu'})(t - t_1) \right]$$

$$\times [n_\alpha n_\mu (1 \pm n_{\alpha'})(1 \pm n_{\mu'}) - n_{\alpha'} n_{\mu'} (1 \pm n_\alpha)(1 \pm n_\mu)]$$

$$\times\delta_{\alpha\alpha_1{}'}\delta_{\mu\mu_1{}'}\delta_{\mu'\mu_1}\delta_{\alpha'\alpha_1} \tag{23・60}$$

ここで，上側の符号はボーズ統計，下側の符号はフェルミ統計の場合の符号である．n_α, n_μ は占有数で，

$$n_\alpha=\{\exp[\beta_1(E_\alpha-\mu_1)]\mp1\}^{-1}, \qquad n_\mu=\{\exp[\beta_2(E_\mu-\mu_2)]\mp1\}^{-1} \tag{32・60 a}$$

に等しい．

(23・60) を (23・58) に代入すると，

$$\langle\dot{H}_1\rangle=-(\beta_1-\beta_2)\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'}\frac{1}{\hbar^2}(E_\mu-E_{\mu'})^2\frac{|\langle\alpha\mu|\Phi|\alpha'\mu'\rangle|^2}{\beta_1(E_\alpha-E_{\alpha'})+\beta_2(E_\mu-E_{\mu'})}$$
$$\times\int_{-\infty}^0\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_\alpha+E_\mu-E_{\alpha'}-E_{\mu'})t+\varepsilon t\right]\mathrm{d}t$$
$$\times[n_\alpha n_\mu(1\pm n_{\alpha'})(1\pm n_{\mu'})-n_{\alpha'}n_{\mu'}(1\pm n_\alpha)(1\pm n_\mu)] \tag{23・61}$$

が得られる．

(23・61) で時間積分し，関係式 (16・32) を考慮し，主値積分は寄与しないことに注意すれば，

$$\langle\dot{H}_1\rangle=\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'}E_\mu w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'}$$
$$\times[n_\alpha n_\mu(1\pm n_{\alpha'})(1\pm n_{\mu'})-n_{\alpha'}n_{\mu'}(1\pm n_\alpha)(1\pm n_\mu)] \tag{23・62}$$

が得られる．ここで，

$$w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\alpha\mu|\Phi|\alpha'\mu'\rangle|^2\delta(E_\alpha+E_\mu-E_{\alpha'}-E_{\mu'}) \tag{23・62 a}$$

は，ボルン近似での単位時間あたりの遷移確率である．

(23・61) から (23・62) に移るとき 因子 $\beta_1-\beta_2$ は消えるが，n_α, $n_{\alpha'}$ は β_1 に，n_μ, $n_{\mu'}$ は β_2 に依存するので，β_1 と β_2 に依存する非線形効果は残る．

縮退のない気体では，$\mu_1=\mu_2$ のとき

$$n_\alpha n_\mu(1\pm n_{\alpha'})(1\pm n_{\mu'})-n_{\alpha'}n_{\mu'}(1\pm n_\alpha)(1\pm n_\mu)$$
$$\simeq n_\alpha n_\mu\left(1-\frac{n_{\alpha'}n_{\mu'}}{n_\alpha n_\mu}\right)=n_\alpha n_\mu\{1-\exp[-(\beta_1-\beta_2)(E_\mu-E_{\mu'})]\}$$

となる．ここでは衝突のさいのエネルギー保存

$$E_\alpha+E_\mu=E_{\alpha'}+E_{\mu'}$$

を考慮した．したがって，

$$\langle\dot{H}_1\rangle=\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'}E_\mu w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'}n_\alpha n_\mu\{1-\exp[-(\beta_1-\beta_2)(E_\mu-E_{\mu'})]\} \tag{23・62 b}$$

こうして，熱力学的な力 $\beta_1-\beta_2$ に関して非線形なエネルギーの流れに関する表式が得られた．この表式は，運動論的方程式から導かれる結果と一致する．

(23・62) が

$$\langle \dot{H}_1 \rangle = -\langle \dot{H}_2 \rangle = -\sum_{\mu} E_\mu \frac{\partial n_\mu}{\partial t} \tag{23・63}$$

の形に書けるので，式 (23・62) と運動論的方程式との関係は，明らかである．ここで，

$$\frac{\partial n_\mu}{\partial t} = -\sum_{\alpha\alpha'\mu'} w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'} [n_\alpha n_\mu (1 \pm n_{\alpha'})(1 \pm n_{\mu'}) - n_{\alpha'} n_{\mu'} (1 \pm n_\alpha)(1 \pm n_\mu)] \tag{23・64}$$

は占有数の**運動論的方程式**である．式 (23・64) の右辺は，衝突積分である．

ところで，演算子

$$\dot{n}_\mu = \frac{\partial}{\partial t}(b_\mu^+ b_\mu)$$

を $\langle \dot{H}_1 \rangle$ の計算のときと同様に，相互作用のべきで展開された (23・54) の統計分布に関して平均すれば，(23・64) の運動論的方程式は直接導出できる．

(23・63) から明らかなように，非線形理論では，熱力学的な力と流れとの積のかわりに，部分系のエネルギーと衝突積分の積の和が関与する．

$\beta_1 - \beta_2$ が小さいとき，(23・62 b) の指数関数を線形の項までの精度で $\beta_1 - \beta_2$ に関して級数展開すると，熱力学的な力と流れとの間の線形関係が得られる：

$$\langle \dot{H}_1 \rangle = L_{\dot{H}_1 \dot{H}_1} (\beta_1 - \beta_2), \tag{23・65}$$

ここで，

$$L_{\dot{H}_1 \dot{H}_1} = \sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'} \frac{1}{2} (E_\mu - E_{\mu'})^2 w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'} n_\alpha n_\mu \tag{23・65 a}$$

は，エネルギーの輸送速度の運動論的係数である．

エネルギーの輸送速度 (23・58) は，粒子（あるいは素励起）密度の小さい場合にも簡単に計算できる．式 (23・58) を具体的に表わすには，低密度に対してグリーン関数 (23・59) を計算する必要がある．(23・59) を t で微分すると，グリーン関数 (23・60) に対する方程式が得られる：

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_1\mu_1}^{\alpha\mu\alpha'\mu'}(t) &+ \sum_{\alpha_2\mu_2} \{ \langle \alpha_1'\mu_1' | H^{(2)} | \alpha_2\mu_2 \rangle G_{\alpha_2\mu_2\alpha_1\mu_1}^{\alpha\mu\alpha'\mu'}(t) \\ &- G_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_2\mu_2}^{\alpha\mu\alpha'\mu'}(t) \langle \alpha_2\mu_2 | H^{(2)} | \alpha_1\mu_1 \rangle \} + F_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_1\mu_1}^{\alpha\mu\alpha'\mu'}(t) \\ &= \delta(t) \delta_{\alpha\alpha_1'} \delta_{\mu\mu_1'} \delta_{\alpha'\alpha_1} \delta_{\mu'\mu_1} K_{\alpha\mu\alpha'\mu'} \end{aligned} \tag{23・66}$$

ここで，$H^{(2)}$ は2粒子ハミルトニアン，$F(t)$ は高次のグリーン関数を含む項であるが，その形はここでは具体的には書かない．K は演算子 $a_\mu^+ b_\mu^+ b_{\mu'} a_{\alpha'}$ と $a_{\alpha'}^+ b_{\mu'}^+ b_\mu a_\alpha$ の平均交換子である．

2体衝突近似に限定できる低密度の気体の極限的な場合を考える．そのとき，高次の

衝突を表わす項 $F(t)$ は省略でき，それによってグリーン関数の方程式鎖を切ることができる．この近似で，平均交換子 K は次のようになる：

$$\begin{aligned} K_{\alpha\mu\alpha'\mu'} &= i\hbar G^{\alpha\mu\alpha'\mu'}_{\alpha\mu\alpha'\mu'}(+0) \\ &\simeq n_\alpha n_\mu(1\pm n_{\alpha'})(1\pm n_{\mu'}) - n_{\alpha'} n_{\mu'}(1\pm n_\alpha)(1\pm n_\mu). \end{aligned} \tag{23・67}$$

ここの近似 $n_\alpha \ll 1$，$n_\mu \ll 1$ では，分布はボルツマン分布とみなすことができる．

式 (23・66) の解は次のようになる：

$$G^{\alpha\mu\alpha'\mu'}_{\alpha_1'\mu_1'\alpha_1\mu_1}(t) = \frac{1}{i\hbar}\theta(t)\left\langle \alpha'\mu' \middle| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H^{(2)}t\right) \middle| \alpha_1\mu_1 \right\rangle \left\langle \alpha_1'\mu_1' \middle| \exp\left(\frac{i}{\hbar}H^{(2)}t\right) \middle| \alpha\mu \right\rangle K_{\alpha\mu\alpha'\mu'}. \tag{23・68}$$

(23・68) を (23・58) に代入すると，

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_1 \rangle = -\int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}t\, \mathrm{e}^{\varepsilon t}(\beta_1-\beta_2)\frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_{\substack{\alpha\mu\alpha'\mu' \\ \alpha_1\mu_1\alpha_1'\mu_1'}} &\left\langle \alpha\mu \middle| \Phi \exp\left(\frac{i}{\hbar}H^{(2)}t\right) \middle| \alpha'\mu' \right\rangle \\ &\times \langle \alpha'\mu' | (h_2(-t)-E_\mu) f_{\alpha\mu}(h_1(-t),\ h_2(-t)) | \alpha_1\mu_1 \rangle \\ &\times \left\langle \alpha_1\mu_1 \middle| \Phi \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H^{(2)}t\right) \middle| \alpha_1'\mu_1' \right\rangle \langle \alpha_1'\mu_1' | h_2(t) - E_{\mu_1} | \alpha\mu \rangle \end{aligned} \tag{23・69}$$

が得られる．ここで，

$$H^{(2)} = h_1 + h_2 + \Phi, \tag{23・70}$$

h_1 と h_2 は，それぞれ，成分 1，2 の粒子の 1 粒子ハミルトニアンで，これらの時間変数はハイゼンベルク表示を表わしている：

$$f_{\alpha\mu}(E_{\alpha'},\ E_{\mu'}) = K_{\alpha\mu\alpha'\mu'}[\beta_1(E_\alpha - E_{\alpha'}) + \beta_2(E_\mu - E_{\mu'})]^{-1}, \tag{23・71}$$

$$f_{\alpha\mu}(h_1(-t),\ h_2(-t)) = \exp\left(-\frac{i}{h}H^{(2)}t\right) f_{\alpha\mu}(h_1,\ h_2) \exp\left(\frac{i}{h}H^{(2)}t\right).$$

行列要素

$$\langle \alpha'\mu' | (h_2(-t)-E_\mu) f_{\alpha\mu}(h_1(-t),\ h_2(-t)) | \alpha_1\mu_1 \rangle$$

および

$$\langle \alpha_1'\mu_1' | h_2(t) - E_{\mu_1} | \alpha\mu \rangle$$

においては，t 依存性は無視できる．これは，1 に比べて $v^3t^3/V=(vt/L)^3$ のオーダーの項を無視することと同じである．ただし，v は衝突粒子の相対速度，$V=L^3$ は系の体積である（文献 214 参照）．

実際，積分式 (23・69) は因子 $\mathrm{e}^{\varepsilon t}$ のために，時間 $t \sim \varepsilon^{-1}$ においてのみ，ゼロからのはずれが目立ってくる．したがって，このとき $v^3t^3/V \sim v^3/V\varepsilon^3$ であり，これよりまず極限 $V\to\infty$ をとり，次に極限 $\varepsilon\to 0$ をとるという正しい順序で極限操作を行なえば，行列

要素の時間依存性はここで扱っている場合，無視できる．このとき，容器の境界で反射される波は自動的に除かれる．同様な手続きが，Gell-Mann と Goldberger[84] の散乱の形式的な理論でも議論されている（付録 I 参照）．

散乱の形式的理論によれば，衝突時間 τ_c より著しく大きな時間に対しては，2粒子の発展演算子 $\Phi\exp[\pm(i/\hbar)H^{(2)}t]$ をもつ対相互作用演算子の行列要素は，散乱行列によって表わすことができる．すなわち，$|t|\gg\tau_c$ のとき

$$\langle\alpha\mu|\Phi\exp[\pm(i/\hbar)H^{(2)}t]|\alpha'\mu'\rangle$$
$$=\exp[\pm(i/\hbar)(E_{\alpha'}+E_{\mu'})t]\begin{cases}\langle\alpha\mu|T|\alpha'\mu'\rangle & +\text{のとき,}\\ \langle\alpha\mu|T^{+}|\alpha'\mu'\rangle & -\text{のとき,}\end{cases} \tag{23・72}$$

ここで，$\langle\alpha\mu|T|\alpha'\mu'\rangle$ は，T 散乱行列の行列要素である．(23・69) に行列要素の漸近式を代入し，時間積分すると，すでに導出された式 (23・62) が得られる．ただし，T 行列によって表わされる遷移確率が入ってくる：

$$w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\alpha\mu|T|\alpha'\mu'\rangle|^2\delta(E_\alpha+E_\mu-E_{\alpha'}-E_{\mu'}). \tag{23・73}$$

したがって，前項の結論は，低密度の場合にすべて成り立つ．

特に，n_μ もやはり運動論的方程式 (23・64) を満たすが，(23・64) に含まれる遷移確率 (23・73) は，前とは違って相互作用が小さいとして入ってくるのではなく，低密度のときの表式として入ってくる．

以前には，エントロピーの生成が正であることを線形の散逸過程として証明した．ここでは，部分系の間でエネルギーの交換が可能な非線形な過程についてエントロピーの生成を考えよう．

一般的なエントロピーの定義 (20・13) と対応して，今の場合にも，エントロピーは

$$S=-\langle\ln\rho_l\rangle_l=-\langle\ln\rho_l\rangle, \tag{23・74}$$

すなわち，

$$S=\sum_i\beta_i\langle H_i\rangle+\ln Q_l \tag{23・75}$$

に等しい．

$$\frac{\mathrm{d}\ln Q_l}{\mathrm{d}t}=-\sum_i\dot{\beta}_i\langle H_i\rangle \tag{23・76}$$

であることを考慮して時間微分すると，

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\sum_i\beta_i\langle\dot{H}_i\rangle=(\beta_1-\beta_2)\langle\dot{H}_1\rangle \tag{23・77}$$

が得られる．次に，

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=(\beta_1-\beta_2)^2\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\mathrm{d}t\int_0^1\mathrm{d}\tau\langle\dot{H}_1\mathrm{e}^{-\tau B}\dot{H}_1(t)\mathrm{e}^{\tau B}\rangle_l>0 \qquad (23\cdot78)$$

であることを証明する．平均を平衡分布に関してとった場合については，不等式(23・78)はすでに使われた．

エントロピーの生成 (23・77) は，(23・62) を考慮して

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'}(\beta_1-\beta_2)(E_\mu-E_{\mu'})w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'}$$

$$\times[n_\alpha n_\mu(1\pm n_{\alpha'})(1\pm n_{\mu'})-n_{\alpha'}n_{\mu'}(1\pm n_\alpha)(1\pm n_\mu)] \qquad (23\cdot79)$$

の形に書ける．したがって，

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\mu\alpha'\mu'}w_{\alpha\mu}^{\alpha'\mu'}n_\alpha n_\mu(1\pm n_{\alpha'})(1\pm n_{\mu'})$$

$$\times(\beta_1-\beta_2)(E_\mu-E_{\mu'})\{1-\exp[-(\beta_1-\beta_2)(E_\mu-E_{\mu'})]\}\geq0. \qquad (23\cdot80)$$

なぜなら，任意の x に対し

$$x(1-\mathrm{e}^{-x})\geq0 \qquad (23\cdot81)$$

で，(23・80) の残りの因子はすべて正数だからである．

こうして，非線形過程のエントロピーの生成は正であることが証明された．

23・5 化学反応速度

均質相の化学反応は緩和過程に似た非線形不可逆過程の例であるが，それに対しても非平衡統計演算子が容易に応用できる．

反応が起こる容器の中で，試料と反応の結果生じる生成物の温度が等しく，かつ，空間的に一様な状態が成立するくらいに，化学反応が非常にゆっくりと進行するものと仮定しよう．このような系の最も簡単な反応について調べる．

系の中で分子 C と D を生成する，分子 A と B の間の 2 元反応だけが起こるものとする．すなわち，

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}\rightleftharpoons\mathrm{C}+\mathrm{D}. \qquad (23\cdot82)$$

簡単のために，反応は気相で起こると仮定する．

系のハミルトニアンは，

$$H=\sum_{i=1}^{4}H_i+u \qquad (23\cdot83)$$

とする．ここで，H_1, H_2 は試料のハミルトニアン，H_3, H_4 は反応生成物のハミルトニア

ン，u は反応を起こす相互作用である．その相互作用として

$$u=\sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1'\alpha_2'}(\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\alpha_1'\alpha_2'}a_{\alpha_1}^+b_{\alpha_2}^+c_{\alpha_1'}d_{\alpha_2'}+\overset{*}{\Phi}{}_{\alpha_1\alpha_2}^{\alpha_1'\alpha_2'}d_{\alpha_2'}^+c_{\alpha_1'}^+b_{\alpha_2}a_{\alpha_1}) \qquad (23\cdot 84)$$

の形のモデルを使う． ここで，$a_{\alpha_1}^+$, $b_{\alpha_2}^+$, $c_{\alpha_1'}^+$, $d_{\alpha_2'}^+$ は，それぞれ α_1, α_2, α_1', α_2' の状態の分子 A, B, C, D の生成演算子で，a_{α_1}, b_{α_2}, $c_{\alpha_1'}$, $d_{\alpha_2'}$ は，それぞれ対応する状態の分子 A, B, C, D の消滅演算子である． このように，(23・84) の第 2 項は (23・82) の右向きの反応を表わしており，第 1 項はその逆の反応を表わしている． 演算子 (23・84) は Ⅳ 章 23・4 項で扱った内部自由度の励起演算子 (23・52) と同様のものである．

ハミルトニアン (23・83) がモデルであることの性格は，行列要素 $\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\alpha_1'\alpha_2'}$ が量子力学的な計算からすでにわかっているものとする点にある．(23・83) のようなハミルトニアンは，気相の化学反応の理論に対して有効である．なぜなら，液体の場合，試料分子の衝突のさいにエネルギーの一部が素励起の形で液体に渡されるので，相互作用演算子にその過程を考慮しなければならないからである．

全粒子数演算子は次のように定義される：

$$N=\sum_{i=1}^{4}N_i, \qquad (23\cdot 85)$$

ただし，

$$N_1=\sum_\alpha a_\alpha^+a_\alpha, \qquad N_2=\sum_\alpha b_\alpha^+b_\alpha,$$
$$N_3=\sum_\alpha c_\alpha^+c_\alpha, \qquad N_4=\sum_\alpha d_\alpha^+d_\alpha. \qquad (23\cdot 85\,\mathrm{a})$$

この全粒子数演算子は，

$$\dot{N}=\frac{1}{i\hbar}[N, H]=0 \qquad (23\cdot 86)$$

により，時間的に保存される．もちろん，N_i は反応の結果時間的に変わる：

$$\dot{N}_i=\frac{1}{i\hbar}[N_i, H] \qquad (i=1, 2, 3, 4). \qquad (23\cdot 87)$$

これらの流れはすべて，一つの反応速度演算子によって表わされる：

$$J=\dot{N}_1=\sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1'\alpha_2'}\frac{1}{i\hbar}\{\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{\alpha_1'\alpha_2'}a_{\alpha_1}^+b_{\alpha_2}^+c_{\alpha_1'}d_{\alpha_2'}-\overset{*}{\Phi}{}_{\alpha_1\alpha_2}^{\alpha_1'\alpha_2'}d_{\alpha_2'}^+c_{\alpha_1'}^+b_{\alpha_2}a_{\alpha_1}\}, \qquad (23\cdot 88)$$

$$\dot{N}_1=J, \qquad \dot{N}_2=J, \qquad \dot{N}_3=-J, \qquad \dot{N}_4=-J, \qquad (23\cdot 89)$$

あるいは

$$\dot{N}_i=\nu_iJ, \qquad (23\cdot 89\,\mathrm{a})$$

ここで，ν_i は反応方程式のなかの化学量論的数で，$\nu_1=\nu_2=1$，$\nu_3=\nu_4=-1$ である．

保存則 (23・89 a) は統計演算子

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\beta(H-\sum_i \mu_i\bar{N}_i)\right]$$

$$=Q^{-1}\exp\left[-\beta\left(H-\sum_i \mu_iN_i+\sum_i\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\mu_i\dot{N}_i(t)\mathrm{d}t\right)\right] \qquad (23\cdot 90)$$

に対応する．ここで，μ_1, μ_2 は試料の化学ポテンシャル，μ_3, μ_4 は反応の生成物のそれである．(23・89 a) を考慮すると，(23・90) は，

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\beta\left(H-\sum_i \mu_iN_i+\sum_i \mu_i\nu_i\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}J(t)\mathrm{d}t\right)\right]$$

$$=Q^{-1}\exp\left[-\beta\left(H-\sum_i \mu_iN_i-A\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}J(t)\mathrm{d}t\right)\right] \qquad (23\cdot 91)$$

の形に書ける．ここで，

$$A=-\sum_i \mu_i\nu_i \qquad (23\cdot 92)$$

は de Donder の用語[27]を用いると化学親和力で，線形近似では熱力学的な力の役割をする．

演算子 J は小さいパラメタ（化学反応を伴う遷移行列要素）を含む．

反応速度 (23・88) を分布 (23・91) に関して平均し，統計演算子を (23・88) に含まれる小さいパラメタに関して展開すると

$$\langle J\rangle=\langle\dot{N}_1\rangle=A\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\varepsilon t}\int_0^1\mathrm{d}\tau\langle\dot{N}_1\mathrm{e}^{-\tau B}\dot{N}_1(t)\mathrm{e}^{\tau B}\rangle_l \qquad (23\cdot 93)$$

が得られる．ここで，$\langle\cdots\rangle_l$ は，準平衡分布に関する平均を表わす：

$$\rho_l=Q_l^{-1}\mathrm{e}^{-B},\qquad B=\beta(H-\sum_i \mu_iN_i). \qquad (23\cdot 94)$$

式 (23・93) の準平衡状態に関する平均を平衡状態に関する平均に置き換えると，反応速度と親和力の間の線形関係が得られる：

$$\langle\dot{N}_1\rangle=\beta AL_{\dot{N}_1\dot{N}_1} \qquad (23\cdot 93\,\mathrm{a})$$

ここで，

$$L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}=\beta^{-1}\int_{-\infty}^{0}\int_0^{\beta}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle\dot{N}_1\dot{N}_1(t+i\hbar\tau)\rangle_0\mathrm{d}\tau\mathrm{d}t, \qquad (23\cdot 93\,\mathrm{b})$$

すなわち，これは山本[129,130]によって得られた関係式である．

式 (23・93) を相互作用のべきで展開する．ただし，A は任意である．

そして，

$$\mathrm{e}^{-B\tau}a_\alpha\mathrm{e}^{B\tau}=\exp\left[\beta(E_\alpha-\mu_1)\tau\right]a_\alpha,$$

$$\mathrm{e}^{-B\tau}a_\alpha^+\mathrm{e}^{B\tau}=\exp\left[-\beta(E_\alpha-\mu_1)\tau\right]a_\alpha^+$$

を考慮すると，次式が得られる：

$$\mathrm{e}^{-B\tau}a^{+}_{\alpha_1}b^{+}_{\alpha_2}c_{\alpha_1'}d_{\alpha_2'}\mathrm{e}^{B\tau}$$
$$=\exp\{-\beta[(E_{\alpha_1}+E_{\alpha_2}-E_{\alpha_1'}-E_{\alpha_2'})+A]\tau\}a^{+}_{\alpha_1}b^{+}_{\alpha_2}c_{\alpha_1'}d_{\alpha_2'}. \qquad (23\cdot95)$$

演算子 $\dot{N}_1(t)$ に対するハイゼンベルク表示では，(23・93) にすでに相互作用に関して2次の因子が含まれているので，相互作用は無視できる．それゆえ，平均は (23・95) を用い，ウィックの定理により容易に計算できる．式 (23・55) を解くときと同様に，(23・93) で τ と t で積分すると，化学反応速度の表式が得られる：

$$\langle J\rangle=\langle\dot{N}_1\rangle=\sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1'\alpha_2'}w^{\alpha_1'\alpha_2'}_{\alpha_1\alpha_2}[n_{\alpha_1}n_{\alpha_2}(1\pm n_{\alpha_1'})(1\pm n_{\alpha_2'})$$
$$-n_{\alpha_1'}n_{\alpha_2'}(1\pm n_{\alpha_1})(1\pm n_{\alpha_2})], \qquad (23\cdot96)$$

ここで，

$$w^{\alpha_1'\alpha_2'}_{\alpha_1\alpha_2}=\frac{2\pi}{\hbar}|\Phi^{\alpha_1'\alpha_2'}_{\alpha_1\alpha_2}|^2\delta(E_{\alpha_1}+E_{\alpha_2}-E_{\alpha_1'}-E_{\alpha_2'}) \qquad (23\cdot97)$$

は単位時間あたりの反応確率である．

(23・96) の右辺には，遷移確率 (23・97) をもつ運動論的方程式 (23・64) の衝突積分の和が入る．前項と同様，占有数が運動論的方程式を満たすことは容易に確かめられる．

縮退のない気体の場合，すなわち，$n_\alpha\ll1$ に対して，反応速度は

$$\langle\dot{N}_1\rangle=(1-\mathrm{e}^{-\beta A})\sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1'\alpha_2'}w^{\alpha_1'\alpha_2'}_{\alpha_1\alpha_2}n_{\alpha_1}n_{\alpha_2} \qquad (23\cdot98)$$

に等しい．A は化学親和力 (23・92) である．

系が統計平衡状態に近いなら，すなわち，

$$\beta|A|\ll1 \qquad (23\cdot99)$$

であれば，反応速度は，

$$\langle\dot{N}_1\rangle=L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}\beta A \qquad (23\cdot100)$$

に等しい．ただし，

$$L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}=\sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1'\alpha_2'}w^{\alpha_1'\alpha_2'}_{\alpha_1\alpha_2}n_{\alpha_1}n_{\alpha_2} \qquad (23\cdot101)$$

は前方反応速度の意味をもつ運動論的係数である．こうして，条件 (23・99) の下で，全化学反応速度は化学親和力に比例する．ただし，A は熱力学的な力である．

化学平衡の条件は，化学反応速度がゼロになること，すなわち，化学親和力がゼロになることである：

$$A=-\sum_i\mu_i\nu_i=0. \qquad (23\cdot102)$$

理想気体の混合系の化学ポテンシャルは[92]

$$\mu_i=\beta^{-1}\ln p_i+\chi_i, \tag{23・103}$$

ただし,

$$p_i=pc_i \tag{23・103 a}$$

は成分 i の分圧, $c_i=N_i/N$ は成分 i の粒子濃度, χ_i は温度の関数で, これは理想気体の統計和から簡単に計算できる. (23・103) を考慮すると, 化学平衡の条件は質量作用の法則の形をとる:

$$\prod_i p_i^{\nu_i}=\exp\left(-\beta\sum_i \nu_i\chi_i\right)=K, \tag{23・104}$$

ここで, K は温度に依存する化学平衡定数である.

(23・104) を考慮すると, (23・101) の運動論的係数は,

$$L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}=\kappa c_1c_2 \tag{23・105}$$

の形に書ける. ここで,

$$\kappa=\exp\left[\beta(\chi_1+\chi_2)\right]p^2\sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1'\alpha_2'} w_{\alpha_1\alpha_2}^{\alpha_1'\alpha_2'}\exp\left[-\beta(E_{\alpha_1}+E_{\alpha_2})\right] \tag{23・106}$$

は前方反応の速度定数である. 関係式 (23・105) は運動論的質量作用の法則を表わしている.

反応速度と化学親和力の間の線形関係式 (23・100) は, (23・89 a) を考慮すると,

$$\frac{\langle\dot{N}_i\rangle}{\nu_i}=\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}\beta A \tag{23・107}$$

の形に書くことができる. ここで, 次のパラメタ ξ を導入した:

$$\xi=\frac{\langle N_i\rangle-\langle N_i\rangle_0}{\nu_i}, \tag{23・108}$$

これは, 化学反応の**進行度を表わす変数**である. $\langle N_i\rangle_0$ は生成物 i の平衡濃度である.

化学親和力 A は, 次のエントロピーの反応進行度変数 ξ に関する微分によって表わすことができる:

$$S=\ln Q_l+\beta\langle H\rangle-\beta\sum_i \mu_i\langle N_i\rangle. \tag{23・109}$$

$\ln Q_l$ の微分と β と μ_i の微分を含む項が打ち消し合い, $\langle H\rangle$ は一定と考えられるので次式が得られる:

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\beta\sum_i \mu_i\langle\dot{N}_i\rangle=\beta A\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}. \tag{23・110}$$

したがって,

$$A=T\left(\frac{\partial S}{\partial\xi}\right)_{\langle H\rangle}. \tag{23・111}$$

統計平衡状態では反応速度がゼロになるので，$A=0$ である．平衡近くで A を平衡値 ξ_0 からの ξ のずれに関して展開する：

$$A=T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=\xi_0}(\xi-\xi_0). \qquad (23\cdot112)$$

(23・112) を (23・107) に代入すると，反応進行度変数に対する緩和方程式が得られる：

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=-\frac{\xi-\xi_0}{\tau}, \qquad (23\cdot113)$$

ここで，

$$\tau=-\frac{1}{L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=\xi_0}}>0 \qquad (23\cdot114)$$

は反応の緩和時間である．(23・113) を積分すると，反応進行度変数の時間変化の法則が得られる：

$$\xi-\xi_0=[\xi(0)-\xi_0]\mathrm{e}^{-t/\tau} \qquad (23\cdot115)$$

で，反応進行度変数は，指数関数的に平衡値 ξ_0 に接近する．

(23・114) に導入した緩和時間は，一定エネルギー，一定粒子数に対応する．同様な関係式は，他の熱力学的条件[27,131]でも得られる．

一般に，化学反応速度は，親和力に関して非線形である：

$$\langle\dot{N}_1\rangle=L_{\dot{N}_1\dot{N}_1}(1-\mathrm{e}^{-\beta A}). \qquad (23\cdot116)$$

上に説明した扱い方は，任意の数の成分に対して，それらの成分間に種々の化学反応が起こりうる場合でも成り立つ．そのとき，

$$\langle\dot{N}_i\rangle=\sum_m L_{\dot{N}_i\dot{N}_m}(1-\mathrm{e}^{-\beta A_m}), \qquad (23\cdot117)$$

ただし，

$$L_{\dot{N}_i\dot{N}_m}=\sum_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_1'\alpha_2'\cdots} w_{\alpha_1\alpha_2\cdots}^{\alpha_1'\alpha_2'\cdots}(i,m)n_{\alpha_1}n_{\alpha_2}\cdots \qquad (23\cdot118)$$

は運動論的係数を表わす．また，

$$A_m=-\sum_i \mu_i\nu_{im} \qquad (23\cdot119)$$

は化学親和力，ν_{im} は物質 i が反応 m に関与する化学量論的係数である．

化学平衡条件

$$A_m=-\sum_i \mu_i\nu_{im}=0 \qquad (23\cdot120)$$

は，(23・103) を考慮すると，

$$\prod_i p_i^{\nu_{im}}=\exp\left(-\beta\sum_i \nu_{im}\chi_i\right)=K_m \qquad (23\cdot121)$$

となる．ここで，K_m は反応 m の化学平衡定数である．

この場合，質量作用の運動論的法則は，

$$L_{\dot{N}_i \dot{N}_m} = \kappa_i \prod_m c_m^{\nu_{im}} \tag{23・122}$$

の形となる．ここで，

$$\kappa_i = \exp(\beta \sum_m \nu_{im} \chi_i) p_m^{\Sigma \nu_{im}} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_1' \alpha_2' \cdots} w_{\alpha_1 \alpha_2}^{\alpha_1' \alpha_2' \cdots} \exp(-\beta \sum_m \nu_{im} E_{\alpha_m}) \tag{23・122 a}$$

で，すべて $\nu_{im} > 0$，すなわち，正の化学量論的係数のみを考える．

非線形な場合に対しては，均質系での化学反応におけるエントロピーの生成を考える．

このような系のエントロピーは (23・109) に等しく，エントロピーの生成は(23・89 a)を考慮すると，

$$\frac{dS}{dt} = -\beta \sum_{i=1}^{4} \mu_i \nu_i \langle J \rangle = \beta A \langle J \rangle. \tag{23・123}$$

これに平均反応速度の表式 (23・116) を代入すると，エントロピーの生成の表式

$$\frac{dS}{dt} = L_{\dot{N}_1 \dot{N}_1} \beta A (1 - e^{-\beta A}) \geq 0 \tag{23・124}$$

が得られる．これは不等式 (23・81) から導かれる．したがって，化学反応のさいのエントロピーの生成は正である．

今までは化学反応のさいの粒子のバランス方程式だけを考えてきた．同様に，エネルギーのバランスも考えることができる．化学反応の場合，エネルギーのバランスを考えることも大事であるが (文献 132 参照)，ここではそこまでは言及しない．なぜなら，この節の目的は非平衡演算子の方法によって，化学運動論的非線形過程が記述できることを示すことにあるからである．

24. 相対論的な系の統計演算子と相対論的流体力学[5)]

24・1 相対論的統計演算子

相対論的な場合の現象論的非平衡熱力学については，Eckart[133)] が 1 成分液体 (あるいは，気体) を対象に研究し，Kluitenberg, de Groot と Mazur[134)] が混合系の場合に一般化した．その説明は，たとえば，文献 82 になされている．

21 節で論じられた非平衡統計演算子を組み立てる方法を，文献 5 にしたがって相対論的な系に応用する．相対論を考慮すると不変量を簡単に組み立てる可能性が与えられるので，かえって問題は簡単化する．統計演算子とそれが決めるエントロピーは，相対論的な

場合にローレンツ変換に対して不変である[135].

相対論的な場合のエネルギー–運動量の保存則は，

$$\sum_{\mu=1}^{4}\frac{\partial T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial x_\mu}=0 \tag{24・1}$$

の形になる．ただし，$\boldsymbol{x}$ は座標 $x_1,\ x_2,\ x_3$ の総称，$x_4=ict$，$T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t)$ はエネルギー–運動量密度の対称テンソルの相対論的な表式で，すでにわかっているものとする．この保存則によってのみ特徴づけられる系，なかでも荷電とスピンをもたない系を考える．

保存則（24・1）に対応するのは，局所的な運動の積分

$$\overline{T_{4\nu}(\boldsymbol{x})}=T_{4\nu}(\boldsymbol{x})-\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}\dot{T}_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t)dt$$
$$=T_{4\nu}(\boldsymbol{x})+\sum_{\mu=1}^{3}\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t}\frac{\partial T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial x_\mu}icdt \tag{24・2}$$

である．

（24・2）では因果律を用い，遅延解を選んだ．

（24・2）を使って定常的過程を調べることができるが，相対論的な場合，空間座標と時間座標が対称なため非定常的過程の研究は簡単であるので，ただちに非定常的過程を調べる．

いつもの方法を用いるのであるが保存則（24・1）を考えに入れて，系の巨視的状態を定めるあるパラメタ $F_\nu(\boldsymbol{x},\ t)$（$\nu=1,\ \cdots,\ 4$）を介してのみ時間に依存する演算子を組み立てる：

$$B_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t)=-\overline{F_\nu(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})}=-F_\nu(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})$$
$$+\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\left[F_\nu(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\dot{T}_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)+\frac{\partial F_\nu(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t_1}T_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)\right]dt_1$$
$$=-F_\nu(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})+\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\left[-F_\nu(\boldsymbol{x},\ t+t_1)ic\sum_{\mu=1}^{3}\frac{\partial T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)}{\partial x_\mu}\right.$$
$$\left.+\frac{\partial F_\nu(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial t_1}T_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)\right]dt_1. \tag{24・3}$$

パラメタ $F_\nu(\boldsymbol{x},\ t)$（その物理的意味は後に明らかにするが）は，表式

$$\sum_\nu\int B_{4\nu}(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}$$

がローレンツ不変量になるように選ぶ．表面積分を省略すると，この量に対して表式

$$\sum_\nu\int B_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t)d\boldsymbol{x}=-\sum_\nu\int F_\nu(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}$$
$$+\sum_{\mu,\nu=1}^{4}\int\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\frac{\partial F_\nu(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial x_\mu}T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)d\boldsymbol{x}icdt_1 \tag{24・4}$$

が得られる．

いつもの方法にしたがって統計演算子を組み立てる[5]：

$$\rho=Q^{-1}\exp\left[-\sum_{\nu}\int B_{4\nu}(\boldsymbol{x},\ t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]=Q^{-1}\exp\left[\sum_{\nu}\int F_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right.$$
$$\left.-\sum_{\mu,\nu}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\partial F_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial x_{\mu}}T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)\mathrm{d}\boldsymbol{x}ic\mathrm{d}t_1\right], \tag{24・5}$$

ここで，パラメタ $F_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)$ は，条件

$$\langle T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\rangle=\langle T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\rangle_l \tag{24・6}$$

から決定される．ただし，

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left[\sum_{\nu}\int F_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \tag{24・7}$$

は相対論的な局所平衡統計演算子である．

24・2 熱力学的等式

ここで，パラメタ $F_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)$ の物理的意味を調べよう．

$$F_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)=-\beta(\boldsymbol{x},\ t)iu_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t) \tag{24・8}$$

を仮定しよう．ただし，u_{ν} は4次元速度である．すなわち，

$$\sum_{\nu}u_{\nu}^2(\boldsymbol{x},\ t)=-1 \tag{24・8 a}$$

である．場が空間の有限領域でのみゼロでないなら，$\int T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ は4ベクトルとして変換されるので，(24・8 a) によって統計演算子 (24・5) のローレンツ不変性は保証される[136]．

局所平衡状態 (24・7) を考える：

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left[-\sum_{\nu}\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)iu_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right], \tag{24・9}$$

ただし，

$$Q_l=\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_{\nu}\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)iu_{\nu}(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \tag{24・9 a}$$

である．

4ベクトルの空間成分 u_{ν} が0；$u_1'=u_2'=u_3'=0$ で $u_4'=i$，すなわち，

$$u_{\nu}'=i\delta_{\nu 4} \tag{24・10}$$

の運動座標系に移る．(24・10) は条件 (24・8 a) を満たす．以下では，この運動座標系のベクトル成分，テンソル成分にプライムをつけて表わす．

この運動座標系では，統計演算子（24・9）は次の通常の非相対論的な形をとる：

$$\rho_l = Q_l^{-1} \exp\left[-\int \beta(\boldsymbol{x},\ t) H'(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right], \tag{24・11}$$

ただし，

$$H'(\boldsymbol{x}) = -T_{44}'(\boldsymbol{x}) \tag{24・11 a}$$

は，運動座標系のハミルトニアン密度である．式（24・11），（24・11 a）は，（24・9）の定義が正しいことを示す．

u_1, u_2, u_3 に関する $\ln Q_l$ の変分がゼロになるように u_ν を選ぶ．すなわち，

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)} = 0 \qquad (\nu = 1,\ 2,\ 3). \tag{24・12}$$

同様な条件はすでに 20 節で応用したが，そのときは 4 次元速度でなく，通常の 3 次元速度であった．この条件によってパラメタ $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)$ を平均質量速度として選べることになる．このことは，熱力学的等式を満たすようにするために必要である．条件（24・12）は，統計演算子が依存する力学的量の密度を流体とともに動く部分系で定義することを意味している．

（24・8 a）を考慮して（24・9 a）の変分を計算する：

$$\sum_{\nu=1}^{3} u_\nu \delta u_\nu + u_4 \delta u_4 = 0 \qquad (\nu = 1,\ 2,\ 3)$$

なので，

$$\delta \ln Q_l = -i \sum_\nu \int \beta(\boldsymbol{x},\ t)\left[\langle T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\rangle - \langle T_{44}(\boldsymbol{x})\rangle \frac{u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)}{u_4(\boldsymbol{x},\ t)}\right] \delta u_\nu(\boldsymbol{x},\ t) \mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

となる．

条件（24・12）から

$$\frac{u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)}{u_4(\boldsymbol{x},\ t)} = \frac{\langle T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\rangle}{\langle T_{44}(\boldsymbol{x})\rangle} = -ic \frac{\langle G_\nu(\boldsymbol{x})\rangle}{\langle H(\boldsymbol{x})\rangle} \tag{24・13}$$

が得られる．ここで，

$$G_\nu(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{ic} T_{4\nu}(\boldsymbol{x}), \qquad H(\boldsymbol{x}) = -T_{44}(\boldsymbol{x}) \tag{24・14}$$

は，それぞれ，運動量とエネルギーの密度である．

一般的な 3 次元の局所的な速度

$$v_\nu(\boldsymbol{x},\ t) = c^2 \frac{\langle G_\nu(\boldsymbol{x})\rangle}{\langle H(\boldsymbol{x})\rangle} = ic \frac{\langle T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\rangle}{\langle T_{44}(\boldsymbol{x})\rangle} \qquad (\nu = 1,\ 2,\ 3) \tag{24・15}$$

を導入すれば，（24・13）は，

$$\frac{u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)}{u_4(\boldsymbol{x},\ t)} = -\frac{iv_\nu(\boldsymbol{x},\ t)}{c} \tag{24・16}$$

の形に書ける．あるいは，(24・8 a) を考慮して，

$$u_\nu(\boldsymbol{x},\ t) = \frac{v_\nu(\boldsymbol{x},\ t)}{c\sqrt{1-\dfrac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{c^2}}}, \qquad u_4(\boldsymbol{x},\ t) = \frac{i}{\sqrt{1-\dfrac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{c^2}}} \tag{24・16 a}$$

の形に書ける．このように，局所的な速度 $v_\nu(\boldsymbol{x},\ t)$, $u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)$ に対して，よく知られた相対論的な関係式が得られる．

パラメタ $\beta(\boldsymbol{x},\ t)$ の意味を明らかにすることがまだ残されている．そのために，$u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)$ を一定として $\beta(\boldsymbol{x},\ t)$ に関する統計和 (24・9 a) の変分を計算する：

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta\beta(\boldsymbol{x},\ t)} = -\sum_{\nu=1}^{4} {}^t u_\nu(\boldsymbol{x},\ t)\langle T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\rangle. \tag{24・17}$$

これより，(24・13)，(24・8 a)，(24・16 a)，(24・14) を考慮すると，熱力学的等式

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta\beta(\boldsymbol{x},\ t)} = \langle T_{44}(\boldsymbol{x})\rangle\sqrt{1-\frac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{c^2}} = -\langle H(\boldsymbol{x})\rangle\sqrt{1-\frac{v^2(\boldsymbol{x},\ t_1)}{c^2}} \tag{24・17 a}$$

が得られる．これは (20・21 a) の第一式に似ており，非相対論的極限 $v(\boldsymbol{x},\ t) \ll c$ で化学ポテンシャル μ が 0 のとき，その式に完全に一致する．

(24・17) より，$\beta^{-1}(\boldsymbol{x},\ t)$ は不変量としての“固有”温度の役割を果たしており，また

$$\beta^{-1}(\boldsymbol{x},\ t)\left(1-\frac{v^2(\boldsymbol{x},\ t)}{c^2}\right)^{-1/2}$$

は相対論的不変性のない普通の温度の役割を果たしていることがわかる．

24・3　相対論的流体力学方程式

統計演算子 (24・5) によって，相対論的流体力学方程式が得られる．そのために，エネルギー運動量の平均テンソルと熱力学的な力 $\partial F_\nu/\partial x_\mu$ の線形関係式を求める．ただし，後者の熱力学的な力は小さいものと仮定する：

$$\langle T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})\rangle$$
$$= \langle T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})\rangle_l - \sum_{\mu_1,\nu_1}\iint_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_1}(T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x}),\ T_{\mu_1\nu_1}(\boldsymbol{x}',\ t_1))\frac{\partial F_{\nu_1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_{\mu_1}{}'}\mathrm{d}\boldsymbol{x}' ic\mathrm{d}t_1, \tag{24・18}$$

ここで，$(T_{\mu\nu},\ T_{\mu_1\nu_1})$ は量子的相関関数，$\langle\cdots\rangle_l$ は局所平衡分布 (24・9) に関する平均である．

式 (24・18) は，一つのエネルギー-運動量の保存則だけの系に起こる不可逆過程のすべて，すなわち，熱伝導性，ずれ粘性，体積粘性を説明する．しかし，等方性の媒質の場合にはテンソル次元の異なる過程が分離されていないので，式 (24・18) は適当でない．以下にもう一つ，そう一般的とはいえないが，等方的な媒質における不可逆的流れを扱うのに適した表式を紹介する．

不可逆的流れを表わす演算子を組み立てるためには，テンソル $T_{\mu\nu}$ の中から流体力学速度 u_μ で対流運動を表わす部分を分離しなければならない．なお，速度 u_μ は，(24・12) の条件によってすでに決定されている．

任意のベクトル F_μ は，u_μ に平行なベクトルと u_μ に垂直なベクトルの和の形に分解される：

$$F_\mu=fu_\mu+f_\mu. \qquad (24\cdot 19)$$

u_μ に対する f_μ の直交条件

$$\sum_\mu f_\mu u_\mu=0 \qquad (24\cdot 19\,\mathrm{a})$$

と (24・8 a) を考慮すると，

$$f=(\sum_\mu u_\mu F_\mu)(\sum_\mu u_\mu{}^2)^{-1}=-\sum_\mu u_\mu F_\mu \qquad (24\cdot 19\,\mathrm{b})$$

が得られる．ベクトル f_μ をテンソル

$$\Delta_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}+u_\mu u_\nu \qquad (24\cdot 20)$$

で表わす．ここで，$\delta_{\mu\nu}$ はクロネッカー記号である．テンソル $\Delta_{\mu\nu}$ は u_μ と直交する：

$$\sum_\mu u_\mu\Delta_{\mu\nu}=0. \qquad (24\cdot 21)$$

ついで，

$$f_\mu=\sum_\nu \Delta_{\mu\nu}F_\nu \qquad (24\cdot 22)$$

と置いて，このベクトルが実際に u_μ に垂直な成分 F_μ であることを確かめる．(24・19) に $\Delta_{\mu\nu}$ を掛け，μ に関して和をとって (24・21) を使うと，式 (24・22) が得られる．

相対性理論で，テンソル $\Delta_{\mu\nu}$ は非相対性理論でのクロネッカー記号のような役割をする．その意味を理解するために，流体力学的速度 (24・10) で動く座標系に移す．この系では，テンソル $\Delta_{\mu\nu}$ は次の非常に簡単な形

$$\Delta_{\mu\nu}{}'=\delta_{\mu\nu}-\delta_{\mu4}\delta_{\nu4}, \qquad (24\cdot 22\,\mathrm{a})$$

あるいは，行列形

$$\Delta'=\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&0\end{pmatrix}\tag{24・22 b}$$

をとる.

このように，流体力学的運動に関して固有成分に分けることは任意のテンソルに対して可能で，特に，$T_{\mu\nu}$ に対して次式が成り立つ：

$$T_{\mu\nu}=\varepsilon u_\mu u_\nu+P_\mu u_\nu+P_\nu u_\mu+P_{\mu\nu},\tag{24・23}$$

ただし，

$$\sum_\mu P_\mu u_\mu=0,\qquad \sum_\nu P_{\mu\nu}u_\nu=0.\tag{24・23 a}$$

(24・23) の展開係数は

$$\begin{aligned}\varepsilon&=\sum_{\mu,\lambda}u_\mu T_{\mu\lambda}u_\lambda,\\ P_\mu&=-\sum_{\nu,\lambda}\Delta_{\mu\nu}T_{\nu\lambda}u_\lambda=c^{-1}q_\mu,\\ P_{\mu\nu}&=\sum_{\mu_1,\nu_1}\Delta_{\mu\mu_1}T_{\mu_1\nu_1}\Delta_{\nu_1\nu}\end{aligned}\tag{24・24}$$

に等しい．これは直接確かめられる．変数 $\boldsymbol{x}$ と t は，省略しても混乱を招かない場合には省略する．

(24・24) の量は，簡単な物理的意味をもっている：ε は対流運動と無関係な内部エネルギー密度；$P_\mu c=q_\mu$ は熱の流れ，$P_{\mu\nu}$ は応力テンソルである．これらの量は，すべて演算子あるいは力学変数のいずれかである．

式 (24・24) の物理的意味を明らかにするために，この式を流体力学的速度で動く系で書いてみる．(24・10)，(24・22) を使うと

$$\begin{aligned}\varepsilon&=-T_{44}',\\ P_\mu'&=-iT_{\mu4}'+\delta_{\mu4}iT_{44}',\\ P_{\mu\nu}'&=T_{\mu\nu}'-\delta_{\mu4}T_{4\nu}'-\delta_{\nu4}T_{\mu4}'+\delta_{\mu4}\delta_{\nu4}T_{44}'\end{aligned}\tag{24・24 a}$$

が得られる．

(24・14) を考慮すると，これらの関係式は

$$\begin{aligned}&\varepsilon=H',\\ &P_\mu'=cG_\mu'\quad(\mu=1,2,3),\qquad P_4'=0,\\ &P_{\mu\nu}'=T_{\mu\nu}'\quad(\mu,\nu=1,2,3),\qquad P_{\nu4}'=0\end{aligned}\tag{24・24 b}$$

の形に書くことができる．

流体力学的速度で動く系では，これらの量はすべて非相対論的な式に一致する．したがって，実際に，ε はエネルギー密度を，P_μ は運動系のエネルギーの流れ，すなわち，c で割った熱の流れを，また $P_{\mu\nu}$ は応力テンソルの意味をもっている．

$P_{\mu\nu}$ と同様 u_μ に直交するが対角和がゼロの粘性-ずれ応力テンソル $\pi_{\mu\nu}$ を導入する：

$$P_{\mu\nu}=\pi_{\mu\nu}+p\Delta_{\mu\nu}, \tag{24・25}$$

ここで，

$$p=\frac{1}{3}\sum_\mu P_{\mu\mu}. \tag{24・25 a}$$

そのとき，

$$\sum_\mu \pi_{\mu\nu}u_\nu=0 \tag{24・26}$$

で，かつ，

$$\sum_\mu \Delta_{\mu\mu}=\sum_\mu (1+u_\mu{}^2)=3$$

なので，

$$\sum_\mu \pi_{\mu\mu}=0 \tag{24・26 a}$$

である．

(24・25) を考慮してテンソル $T_{\mu\nu}$ の主成分 (24・23) への分割の仕方は次のように書き直せる：

$$T_{\mu\nu}=\varepsilon u_\mu u_\nu+p\Delta_{\mu\nu}+P_\mu u_\nu+P_\nu u_\mu+\pi_{\mu\nu}. \tag{24・27}$$

このようにして，テンソル $T_{\mu\nu}$ は，演算子 $\varepsilon, p, P_\mu, \pi_{\mu\nu}$ に関して，それぞれ，スカラー，テンソル，ベクトルの特徴をもつ三つの部分に分解された．このような分解法によって，現象論的相対論的流体力学[133,134]はスカラー過程，ベクトル過程，テンソル過程に分離することができる．

(24・27) のはじめの2項は，局所平衡に関して平均した後で理想流体のエネルギー-運動量テンソルの意味をもち，非散逸過程を表わす．それに続く2項は熱の流れを，そして最後の項は運動量の粘性の流れを与えている．これらの部分は不可逆過程を表わしている．

局所平衡状態で平均値がゼロにならないのは，はじめの2項だけである：

$$\langle T_{\mu\nu}\rangle_l=(\langle\varepsilon\rangle_l+\langle p\rangle_l)u_\mu u_\nu+\langle p\rangle_l\delta_{\mu\nu}. \tag{24・28}$$

なぜなら，運動系でベクトルの平均値とテンソルの非対角要素の平均値がゼロになるからである (20・5項参照)：

$$\langle P_\mu \rangle_l = 0, \qquad \langle \pi_{\mu\nu} \rangle_l = 0. \tag{24・29}$$

統計演算子 (24・5) を，スカラー，ベクトル，テンソル過程の分離された形で表わそう．(24・27)を考慮し，(24・8 a) から導かれる $\partial u_\mu/\partial x_\nu$ が u_μ に直交すること，すなわち，

$$\sum_\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu} u_\mu = 0 \tag{24・30}$$

を考慮すると，

$$\sum_{\mu,\nu} T_{\mu\nu} \frac{\partial \beta u_\mu}{\partial x_\nu}$$
$$= \beta \sum_{\mu,\nu} \pi_{\mu\nu} \frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu} - \sum_\mu \beta P_\mu \left(\beta^{-1} \frac{\partial \beta}{\partial x_\mu} - \frac{1}{c} D u_\mu \right) - \frac{1}{c} \varepsilon D\beta + \beta p \operatorname{div} \boldsymbol{u}, \tag{24・31}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{u} = \sum_\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x_\mu}$$

が得られる．ここで，

$$D = c \sum_\mu u_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \tag{24・32}$$

は相対性理論での全微分（あるいは重心系微分）の意味をもつスカラー演算子である．運動系 (24・10) で，演算子 D はこの系の時間微分と一致する：

$$D = \frac{\partial}{\partial t'}. \tag{24・32 a}$$

統計演算子の指数関数に出てくる表式 (24・31) で，テンソル次元の異なる演算子を含む項は分離されている．(24・31) を考慮すると，統計演算子は次のように書ける：

$$\rho = Q^{-1} \exp \Bigg\{ - \sum_\nu \int \beta(\boldsymbol{x}, t) i u_\nu(\boldsymbol{x}, t) T_{4\nu}(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$- \iint_{-\infty}^0 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1} c \beta(\boldsymbol{x}, t+t_1) \Bigg[\sum_{\mu,\nu} \pi_{\mu\nu}(\boldsymbol{x}, t_1) \frac{\partial u_\mu(\boldsymbol{x}, t+t_1)}{\partial x_\nu} - \sum_\mu P_\mu(\boldsymbol{x}, t_1)$$
$$\times \left(\beta^{-1}(\boldsymbol{x}, t+t_1) \frac{\partial \beta(\boldsymbol{x}, t+t_1)}{\partial x_\mu} - \frac{1}{c} D u_\mu(\boldsymbol{x}, t+t_1) \right)$$
$$+ p(\boldsymbol{x}, t_1) \operatorname{div} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}, t+t_1) - \frac{1}{c} \varepsilon(\boldsymbol{x}, t_1) \beta^{-1}(\boldsymbol{x}, t+t_1) D\beta(\boldsymbol{x}, t+t_1) \Bigg] \mathrm{d}t_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x} \Bigg\}. \tag{24・33}$$

次の量

$$\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu}, \qquad \beta^{-1} \frac{\partial \beta}{\partial x_\mu} - \frac{1}{c} D u_\mu, \qquad \operatorname{div} \boldsymbol{u}$$

は，流れ

$$\langle \pi_{\mu\nu}(\boldsymbol{x}) \rangle, \qquad \langle P_\mu(\boldsymbol{x}) \rangle, \qquad \langle p(\boldsymbol{x}) \rangle - \langle p(\boldsymbol{x}) \rangle_l$$

と共役な熱力学的な力の役割を果たす．また $D\beta$ は理想的な流体力学方程式を使って，$\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}$ で表わすことができる．実際に，局所平衡状態では（24・28）にしたがって，エネルギー–運動量テンソルに対して，

$$\langle T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})\rangle_l = hu_\mu u_\nu + p\delta_{\mu\nu} \tag{24・34}$$

を得る．ここで，

$$h = \langle\varepsilon\rangle_l + \langle p\rangle_l \tag{24・34 a}$$

は熱関数か，または単位体積あたりのエンタルピーを表わし，

$$p = \langle p\rangle_l \tag{24・34 b}$$

は圧力を表わす．（24・34）の4次元発散をゼロとすると，すなわち，

$$\frac{\partial}{\partial x_\nu}\langle T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})\rangle_l = 0 \tag{24・35}$$

とすると，散逸過程を無視したときの相対論的な系の流体力学方程式が得られる：

$$u_\mu\frac{\partial hu_\nu}{\partial x_\nu} + hu_\nu\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial p}{\partial x_\mu} = 0, \tag{24・36}$$

ここで，2回現われる添字に関しては和をとるものとする．この方程式にスカラー的に u_μ を掛け，（24・8 a）を考慮すると

$$-\frac{\partial hu_\nu}{\partial x_\nu} + u_\mu\frac{\partial p}{\partial x_\mu} = 0 \tag{24・37}$$

が求まる．あるいは，表示法（24・32）を使うと

$$-ch\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u} + D(p-h) = 0 \tag{24・38}$$

が得られる．

いま考察している場合においては，p と h は β の関数であるから，

$$D\beta = \left[\frac{\partial(p-h)}{\partial\beta}\right]^{-1} hc\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u} = \beta\frac{\partial p}{\partial\varepsilon}c\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u} \tag{24・39}$$

となる．なぜならば，

$$p-h = -\varepsilon, \qquad h = -\beta\frac{\partial p}{\partial\beta} \tag{24・39 a}$$

だからである．したがって，統計演算子（24・33）の指数関数の中で $D\beta$ を消去することができる：

$$\rho = Q^{-1}\exp\left\{-\sum_\nu\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)iu_\nu(\boldsymbol{x},\ t)T_{4\nu}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right.$$

$$-\iint_{-\infty}^0 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}c\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\left[\sum_{\mu,\nu}\pi_{\mu\nu}(\boldsymbol{x},\ t_1)\frac{\partial u_\mu(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial x_\nu}\right.$$

$$-\sum_{\mu} P_{\mu}(\boldsymbol{x},\ t_1)[\beta^{-1}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\frac{\partial\beta(\boldsymbol{x},\ t+t_1)}{\partial x_{\mu}}-\frac{1}{c}Du_{\mu}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)]$$

$$+p'(\boldsymbol{x},\ t_1)\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},\ t+t_1)\Big]\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\}, \tag{24・40}$$

ただし，

$$p'(\boldsymbol{x},\ t)=p(\boldsymbol{x},\ t)-\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\varepsilon(\boldsymbol{x},\ t)$$

である．

さて，熱力学的な力は小さいと仮定し，線形の項だけに限り，テンソル次元が等しい流れのみを関係づけるキュリーの定理[27]を使って平均の流れと熱力学的な力の線形関係を求めよう：

$$\langle\pi_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})\rangle=-\sum_{\mu_1,\nu_1}\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}(\pi_{\mu\nu}(\boldsymbol{x}),\ \pi_{\mu_1\nu_1}(\boldsymbol{x}',\ t_1))\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)$$

$$\times\frac{\partial u_{\mu_1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_{\nu_1}{}'}c\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{24・41 a}$$

$$\langle P_{\mu}(\boldsymbol{x})\rangle=c^{-1}\langle q_{\mu}(\boldsymbol{x},\ t)\rangle$$

$$=\sum_{\nu}\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}(P_{\mu}(\boldsymbol{x}),\ P_{\nu}(\boldsymbol{x}',\ t_1))\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)$$

$$\times\left[\beta^{-1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)\frac{\partial\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_{\nu}'}-\frac{1}{c}Du_{\nu}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)\right]c\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{24・41 b}$$

$$\langle p(\boldsymbol{x})\rangle-\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l$$

$$=-\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}(p'(\boldsymbol{x}),\ p'(\boldsymbol{x}',\ t_1))\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)c\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}'. \tag{24・41 c}$$

系の空間的等方性を使って式（24・41 a），（24・41 b）に含まれている相関関数の式を簡単化しよう．

運動系でテンソル（P', P'）と（π', π'）は，次のような通常の形になる：

$$(P_{\mu}',\ P_{\nu}')=L_P\delta_{\mu\nu},$$
$$(\pi'_{\mu\nu},\ \pi'_{\mu_1\nu_1})=L_{\pi}\frac{1}{2}\left(\delta_{\mu\mu_1}\delta_{\nu\nu_1}+\delta_{\mu\nu_1}\delta_{\nu\mu_1}-\frac{2}{3}\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu_1\nu_1}\right), \tag{24・42}$$

ここで，L_P, L_{π} はスカラー定数，μ, ν, μ_1, ν_1=1, 2, 3 で時間成分はゼロ，よって $\delta_{\mu\nu}=\Delta_{\mu\nu}'$ であり，プライムは運動系の関数（24・20）を表わす．

はじめの系にもどって，

$$(P_\mu,\ P_\nu)=L_P\Delta_{\mu\nu},$$
$$(\pi_{\mu\nu},\ \pi_{\mu_1\nu_1})=L_\pi\frac{1}{2}\left(\Delta_{\mu\mu_1}\Delta_{\nu\nu_1}+\Delta_{\mu\nu_1}\Delta_{\nu\mu_1}-\frac{2}{3}\Delta_{\mu\nu}\Delta_{\mu_1\nu_1}\right) \tag{24・43}$$

を得る．

テンソル (24・43) は (24・23 a) から導かれる 4 次元速度の直交性の条件，(24・26 a) の条件，および空間的等方性の条件を満たす．

(24・43) の左辺と右辺からの縮約を計算して，スカラー L_P と L_π を求める：

$$L_P(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}',\ t)=\frac{1}{3}(\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}',\ t)),$$
$$L_\pi(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}',\ t)=\frac{1}{5}(\pi(\boldsymbol{x}):\ \pi(\boldsymbol{x}',\ t)). \tag{24・44}$$

(24・44) の第 2 式を導くときは，

$$\sum_\lambda \Delta_{\mu\lambda}\Delta_{\lambda\nu}=\Delta_{\mu\nu}$$

より導かれる次の関数式を利用した：

$$\mathrm{tr}\ \Delta^2=\mathrm{tr}\ \Delta=3.$$

(24・43) を考慮すると，関係式 (24・41 a)-(24・41 b) は，

$$\langle\pi_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})\rangle=-\sum_{\mu_1,\nu_1}\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}L_\pi(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}',\ t_1)\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)$$
$$\times\frac{1}{2}\left\{\Delta_{\mu\mu_1}\Delta_{\nu\nu_1}\left[\frac{\partial u_{\mu_1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_{\nu_1}'}+\frac{\partial u_{\nu_1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_{\mu_1}'}\right]\right.$$
$$\left.-\frac{2}{3}\Delta_{\mu\nu}\Delta_{\mu_1\nu_1}\frac{\partial u_{\mu_1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_{\nu_1}'}\right\}c\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$

$$\langle P_\mu(\boldsymbol{x})\rangle=\sum_\nu\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}L_P(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}',\ t_1)\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)$$
$$\times\Delta_{\mu\nu}\left[\beta^{-1}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)\frac{\partial\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)}{\partial x_\nu'}-\frac{1}{c}Du_\nu(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)\right]c\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{24・45}$$

$$\langle p(\boldsymbol{x})\rangle-\langle p(\boldsymbol{x})\rangle_l$$
$$=-\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}L_p(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}',\ t_1)\beta(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}',\ t+t_1)c\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}'$$

の形に書ける．ただし，

$$L_p(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{x}',\ t_1)=(p'(\boldsymbol{x}),\ p'(\boldsymbol{x}',\ t_1)) \tag{24・45 a}$$

である．

(24・45) で遅延と空間的分散を無視すると，式 (24・45) は相対論的流体力学の線形関係に移る：

$$\langle\pi_{\mu\nu}\rangle=-\eta c\sum_{\mu_1,\nu_1}\frac{1}{2}\left\{\varDelta_{\mu\mu_1}\varDelta_{\nu\nu_1}\left(\frac{\partial u_{\mu_1}}{\partial x_{\nu_1}}+\frac{\partial u_{\nu_1}}{\partial x_{\mu_1}}\right)-\frac{2}{3}\varDelta_{\mu\nu}\varDelta_{\mu_1\nu_1}\frac{\partial u_{\mu_1}}{\partial x_{\nu_1}}\right\},$$

$$\langle P_\mu\rangle=c^{-1}\langle q_\mu\rangle=\lambda c\sum_\nu \varDelta_{\mu\nu}\left(\beta^{-1}\frac{\partial\beta}{\partial x_\nu}-\frac{1}{c}Du_\nu\right), \tag{24・46}$$

$$\langle p\rangle-\langle p\rangle_l=-\zeta c\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}.$$

最後の関係を除いた上の二つの表式は，現象論的非平衡熱力学の方法で Eckart[133] によって得られた式である（文献 82 も参照）．非平衡統計熱力学では，これらの関係式の他に運動論的係数，すなわち，ずれ粘性 η，体積粘性 ζ，および熱伝導率に対する具体的な表式が得られている：

$$\eta=\frac{\beta}{5}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(\pi(\boldsymbol{x}):\pi(\boldsymbol{x}',t))\mathrm{d}t\mathrm{d}\boldsymbol{x}',$$

$$\lambda=\frac{\beta}{3}\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}',t))\mathrm{d}t\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{24・47}$$

$$\zeta=\beta\iint_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}(p'(\boldsymbol{x}),p'(\boldsymbol{x}',t))\mathrm{d}t\mathrm{d}\boldsymbol{x}'.$$

熱流に対する式（24・46）は相対論的な項 Du_ν/c を含んでいる．この項は 1 成分系の熱流が温度勾配のみでなく，加速度によってもひき起されることを示している．

24・4　荷電の輸送過程

今までは，エネルギー-運動量の保存のみを考えてきた．相対論的な領域では粒子数は保存されない．もし粒子数の輸送を考えるならば，さまざまな反応の結果おこる粒子の発生を考慮する必要がある．すなわち，粒子数のバランス方程式において，化学反応理論の場合と同様，粒子源を加える必要がある（23・5 項参照）．

相対性理論では，エネルギー-運動量の他にいろいろな形（電子，バリオン，レプトン，など）の荷電が保存される．何か一つのタイプの荷電をとりあげて，その保存則を考える（いくつものいろいろなタイプの荷電に一般化することは困難ではない）：

$$\sum_{\nu=1}^{4}\frac{\partial j_\nu(\boldsymbol{x},t)}{\partial x_\nu}=0, \tag{24・48}$$

ここで，$j_\nu(\boldsymbol{x})$ は空間的成分 j_1, j_2, j_3（3 次元の流れ）と時間的成分 $j_4=-ic\rho$（ρ は荷電密度）をもつ電流の 4 次元ベクトルの密度である．

保存則（24・48）に，次の局所的運動積分

$$\overline{j_4(\boldsymbol{x})}=j_4(\boldsymbol{x})+ic\sum_{\nu=1}^{3}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\frac{\partial j_\nu(\boldsymbol{x},t)}{\partial x_\nu}\mathrm{d}t \tag{24・49}$$

が対応する．これはベクトル j_ν の第4成分として変換される．

パラメタ $\varphi(\boldsymbol{x}, t)$（ある補助的なスカラー場）と $\beta(\boldsymbol{x}, t)$（温度の逆数）を含み $\overline{j_4(\boldsymbol{x})}$ のように変換される量 $B_4(\boldsymbol{x}, t)$ を導入する：

$$\begin{aligned}B_4(\boldsymbol{x}, t)=&-\overline{i\beta(\boldsymbol{x}, t)\varphi(\boldsymbol{x}, t)j_4(\boldsymbol{x})}=-i\beta(\boldsymbol{x}, t)\varphi(\boldsymbol{x}, t)j_4(\boldsymbol{x})\\&+i\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_1}\beta(\boldsymbol{x}, t+t_1)\varphi(\boldsymbol{x}, t+t_1)j_4(\boldsymbol{x}, t_1)\mathrm{d}t_1\\=&-i\beta(\boldsymbol{x}, t)\varphi(\boldsymbol{x}, t)j_4(\boldsymbol{x})+i\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\Big[j_4(\boldsymbol{x}, t_1)\frac{\partial}{\partial t_1}\beta(\boldsymbol{x}, t+t_1)\varphi(\boldsymbol{x}, t+t_1)\\&-ic\beta(\boldsymbol{x}, t+t_1)\varphi(\boldsymbol{x}, t+t_1)\sum_{\nu=1}^{3}\frac{\partial j_\nu(\boldsymbol{x}, t_1)}{\partial x_\nu}\Big]\mathrm{d}t_1.\end{aligned}\qquad(24\cdot 50)$$

$\varepsilon\to 0$ の極限で演算子 $B_4(\boldsymbol{x}, t)$ は，リウヴィル方程式の積分である．これに対応する不変量は

$$\begin{aligned}\int B_4(\boldsymbol{x}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}=&-\int\beta(\boldsymbol{x}, t)\varphi(\boldsymbol{x}, t)ij_4(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\\&+i\sum_\nu\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}j_\nu(\boldsymbol{x}, t_1)\frac{\partial}{\partial x_\nu}[\beta(\boldsymbol{x}, t+t_1)\varphi(\boldsymbol{x}, t+t_1)]ic\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\end{aligned}\qquad(24\cdot 51)$$

である．ここでは，表面積分は省略した．

統計演算子（24・5）について，この不変量（24・51）を考慮する必要がある：

$$\rho=Q^{-1}\exp\left\{-\int\left(\sum_\nu B_{4\nu}(\boldsymbol{x}, t)+\frac{1}{c}B_4(\boldsymbol{x}, t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}.\qquad(24\cdot 52)$$

非平衡統計演算子（24・52）は空間的に不均一な系のエネルギー-運動量と荷電の輸送過程を研究するのに適用できる．これをもっと具体的な形で書こう：

$$\begin{aligned}\rho=Q^{-1}\exp\Big\{&\int\beta(\boldsymbol{x}, t)\Big[-\sum_\nu u_\nu(\boldsymbol{x}, t)iT_{4\nu}(\boldsymbol{x})+\frac{i}{c}\varphi(\boldsymbol{x}, t)j_4(\boldsymbol{x})\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\\&-\int\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\Big[\sum_{\mu,\nu}T_{\mu\nu}(\boldsymbol{x}, t_1)\frac{\partial F_\nu(\boldsymbol{x}, t+t_1)}{\partial x_\mu}\\&+j_\nu(\boldsymbol{x}, t_1)\frac{\partial}{\partial x_\nu}\beta(\boldsymbol{x}, t+t_1)\frac{i}{c}\varphi(\boldsymbol{x}, t+t_1)\Big]ic\mathrm{d}t_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}\Big\}.\end{aligned}\qquad(24\cdot 53)$$

量 $\partial F_\nu/\partial x_\mu$ と $\partial\beta\varphi/\partial x_\mu$ は熱力学的な力の役割を果たす．もしこれらの量が小さければ，エネルギー，運動量，荷電の平均の流れに対し，(24・41 a)-(24・41 c) の形の線形関係が得られる．ここでは，前と同様（24・23）を使って，$T_{\mu\nu}$ の中の対流運動を分離した方が便利である．また j_ν も同様である．もし粒子がスピンをもっていれば，エネルギー-運動量保存（24・1）と荷電の保存（24・48）のほかに，角運動量の保存も考慮しなければならない．その方法は他の場合と同様である．

普通の気体では，量子流体力学的な効果は小さい．量子流体力学の応用範囲は，別の領域すなわち速い核子と核との衝突で粒子がたくさん形成される理論などにも及ぶ[137,138]．

25. 運動論的方程式

25・1 一般的な運動論的方程式[56]

これまでは，成分の温度と化学ポテンシャル，質量速度などのような流体力学的（あるいは熱力学的）パラメタをいくつか選ぶことによって，非平衡状態が巨視的に記述できるような流体力学的な領域に対して輸送方程式を考えてきた．

空間的に一様で，相互作用の小さい系で非平衡度の強い過程を考察して（23・4，23・5項），占有数の平均値は運動論的方程式［式（23・64）参照］を満たすことがわかった．そこで，このことが偶然ではなく，非平衡統計演算子の方法は，系の状態を表わすパラメタを適当に選べば，運動論的領域にも適用できることを Pokrovskii の論文[56,191]にしたがって示す（運動論的領域と流体力学的領域の意味については 21 節参照）．

ハミルトニアン

$$H=H_0+H_1 \qquad (25\cdot1)$$

をもつ量子力学系を考える．H_0 は自由粒子，あるいは，自由準粒子のハミルトニアン，H_1 は相互作用のハミルトニアンで小さいものとみなされる．

あまり小さくない時間スケールの非平衡状態を表わすには一連の物理量 $\langle P_k\rangle$ で十分であると仮定する．ただし，括弧〈 〉は非平衡平均を意味する．たとえば，空間的に一様な気体の状態に対しては，

$$P_k=a_k^+a_k \qquad (25\cdot2)$$

を選ぶことができる．そのとき

$$\langle P_k\rangle=\langle a_k^+a_k\rangle \qquad (25\cdot3)$$

は状態 $\boldsymbol{k}$ の分布関数である．空間的に不均一な場合には，

$$P_k=a_{k+q}^+a_k \qquad (25\cdot4)$$

を選ぶと，

$$\langle a_{k+q}^+a_k\rangle \qquad (25\cdot5)$$

は空間的に不均一な気体の状態を特徴づける分布関数である．このように，分布関数 $\langle P_k\rangle$ は熱力学的パラメタとみなされ，よって，非平衡熱力学の一般的方式を運動論的過程にまで広げることができる．運動論的方程式は一般に非線形なので，非線形理論としてのその

方式を考えなければならない．

演算子 P_k は，しばしば自由粒子ハミルトニアンと簡単な交換関係を満たす：

$$[H_0,\ P_k]=\sum_l \alpha_{kl}P_l, \tag{25・6}$$

ここで，α_{kl} は数係数で，演算子 P_k の自由な発展を決める．Peletminskii と Yatsenko の論文[36]で，このような演算子の平均値に対して一般的な運動論的方程式が組み立てられている．

P_k が（25・4）にしたがって選ばれ，

$$H_0=\sum_k E_k a_k^+ a_k \tag{25・7}$$

である特殊な場合には，

$$[H_0,\ a_{k+q}^+ a_k]=(E_{k+q}-E_k)a_{k+q}^+ a_k \tag{25・8}$$

となる．（25・2）を選ぶと $\alpha_{kl}=0$ である．

大部分の問題では，条件（25・6）を満たす演算子を調べるだけで十分であるが，時には，その条件を満たさない演算子も含めて調べる方が好都合な場合もある．そのような場合についてはここではふれない．

演算子 P_k は，運動方程式

$$\frac{\partial P_k}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}[P_k,\ H]=-\frac{1}{i\hbar}\sum_l \alpha_{kl}P_l+\frac{1}{i\hbar}[P_k,\ H_1] \tag{25・9}$$

にしたがう．

運動方程式（25・9）に対応するのは，普通の法則（21 節参照）にしたがって組み立てられ，リウヴィル方程式を満たす非平衡統計演算子である：

$$\begin{aligned}\rho&=Q^{-1}\exp\left[-\sum_k \overline{F_k(t)P_k}\right]\\&=Q^{-1}\exp\left[-\sum_k \varepsilon\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_1}F_k(t+t_1)P_k(t_1)\mathrm{d}t_1\right],\end{aligned} \tag{25・10}$$

あるいは

$$\begin{aligned}\rho=Q^{-1}\exp\Bigg[&-\sum_k F_k(t)P_k\\&+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\sum_k\left(F_k(t+t_1)\dot{P}_k(t_1)+\frac{\mathrm{d}F_k(t+t_1)}{\mathrm{d}t}P_k(t_1)\right)\Bigg],\end{aligned} \tag{25・11}$$

ここで，$F_k(t)$ は $\langle P_k\rangle$ と関係づけられるパラメタである．この依存性は，付加条件

$$\langle P_k\rangle=\langle P_k\rangle_q \tag{25・12}$$

によって決まる．ここで，

$$\langle\cdots\rangle=\mathrm{tr}(\rho\cdots) \tag{25・13}$$

は，非平衡統計演算子（25・11）に関する平均を表わし，

$$\langle\cdots\rangle_q = \mathrm{tr}\,(\rho_q\cdots) \tag{25・14}$$

は，準平衡統計演算子に関する平均を表わす．そのとき，

$$\rho_q = Q_q^{-1}\exp\left[-\sum_k F_k(t)P_k\right], \tag{25・14 a}$$

$$Q_q = \mathrm{tr}\exp\left[-\sum_k F_k(t)P_k\right] \tag{25・14 b}$$

である．準平衡統計演算子（25・14 a）は 20 節の局所平衡統計演算子（20・10）と同様にして組み立てられるが，統計演算子（25・14 a）は非平衡度の強い状態を表わすことができ，局所温度の概念とは結びつかない．

非平衡統計演算子（25・11）に対し 次の関係式が熱力学的等式と類似な関係式としての役割を果たす：

$$\frac{\partial \ln Q_q}{\partial F_k} = \frac{\partial \Phi}{\partial F_k} = -\langle P_k\rangle_q = -\langle P_k\rangle, \tag{25・15}$$

ここで，

$$\Phi = \Phi(\cdots F_k\cdots) = \ln Q_q \tag{25・16}$$

はマシュー-プランクの関数に類似な関数である．k が連続的な値の列をとるなら，（25・14 a）の和は積分になり，関数は汎関数になる．

熱力学的等式は，

$$\frac{\partial S}{\partial\langle P_k\rangle} = F_k(t) \tag{25・17}$$

という形に表わされる．ここで，

$$S = \Phi + \sum_k \langle P_k\rangle F_k(t) \tag{25・18}$$

は非平衡状態のエントロピーである．

エントロピーの生成は

$$\dot{S} = \sum_k \langle \dot{P}_k\rangle F_k(t) \tag{25・19}$$

に等しい．なぜならば

$$\dot{\Phi} = -\sum_k \langle P_k\rangle \dot{F}_k(t) \tag{25・20}$$

だからである．

関係式（25・15)-(25・18）が熱力学的等式と同様な形をしているからといって，統計演算子（25・11）によって表わされる非平衡状態が統計平衡の状態に近いということではない．

演算子（25・11）を使って計算される（25・9）の平均値

$$\frac{\partial\langle P_k\rangle}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}\sum_l \alpha_{kl}\langle P_l\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle[P_k,\ H_1]\rangle \tag{25・21}$$

は，$\langle P_k\rangle$ に対する一般的な運動論的方程式である．なぜならば，P_k と相互作用演算子との交換関係の平均は，(25・11)，(25・12) を使って $\langle P_k\rangle$ を通して表わされるからである．(25・21) の右辺の第1項は，分布関数 $\langle P_k\rangle$ の自由な衝突のない発展を表わし，第2項は衝突積分を表わす．

統計演算子 (25・11) の指数関数の中のパラメタ $F_k(t+t_1)$ の時間微分を消去すると，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}F_k(t)}{\mathrm{d}t}&=\sum_l \frac{\partial F_k}{\partial\langle P_l\rangle}\langle\dot{P}_l\rangle\\&=-\frac{1}{i\hbar}\sum_{l,m}\frac{\partial F_k}{\partial\langle P_l\rangle}\alpha_{lm}\langle P_m\rangle+\sum_l\frac{\partial F_k}{\partial\langle P_l\rangle}\frac{1}{i\hbar}\langle[P_l,\ H_1]\rangle\end{aligned} \tag{25・22}$$

となる．

さらに，$\sum_k F_kP_k$ が ρ_q と可換なので，

$$\sum_{k,l}F_k\alpha_{kl}\langle P_l\rangle=\langle[H_0,\ \sum_k F_kP_k]\rangle_q\equiv 0 \tag{25・23}$$

であることに注意しよう．等式 (25・23) を F_k で微分すると，

$$\sum_m \alpha_{km}\langle P_m\rangle+\sum_{m,l}F_m\alpha_{ml}\frac{\partial\langle P_l\rangle}{\partial F_k}=0 \tag{25・24}$$

が得られる．次に，

$$\frac{\partial\langle P_l\rangle}{\partial F_k}=-\frac{\partial^2\ln Q_q}{\partial F_k\partial F_l}=\frac{\partial\langle P_k\rangle}{\partial F_l} \tag{25・25}$$

を考慮し，(25・24) に $\partial F_i/\partial\langle P_k\rangle$ を掛け，k に関して和をとると，

$$\sum_{k,l}\frac{\partial F_i}{\partial\langle P_k\rangle}\alpha_{kl}\langle P_l\rangle+\sum_m F_m\alpha_{mi}=0 \tag{25・26}$$

が得られる．

(25・26) を使うと，(25・22) は

$$\frac{\mathrm{d}F_k(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}\sum_l \alpha_{lk}F_l(t)+\sum_l\frac{\partial F_k}{\partial\langle P_l\rangle}\frac{1}{i\hbar}\langle[P_l,\ H_1]\rangle \tag{25・27}$$

の形になる．

この方程式は，変数 F_k に対する運動論的方程式とみなされる．

(25・9)，(25・27) を (25・11) に代入すると，非平衡統計演算子は，

$$\begin{aligned}\rho=Q^{-1}\exp\Bigg\{&-\sum_k F_k(t)P_k\\&+\int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\sum_k\frac{1}{i\hbar}\Big([P_k(t_1),\ H_1(t_1)]F_k(t+t_1)\end{aligned}$$

$$+\sum_l \frac{\partial F_k(t+t_1)}{\partial\langle P_l\rangle}\langle[P_l,\ H_1]\rangle^{t+t_1}P_k(t_1)\Big)\Big)\Big\} \qquad (25\cdot28)$$

の形に書ける．ここで，平均記号の上添字 $t+t_1$ は，時刻 $t+t_1$ の統計演算子（25・11）に関して平均することを意味する．（25・28）から指数関数の中の積分項は，少なくとも相互作用に関して1次の微小量であることがわかる．

衝突積分

$$S_k=\frac{1}{i\hbar}\langle[P_k,\ H_1]\rangle \qquad (25\cdot29)$$

を相互作用のべきで級数展開する．2次の項まで正確な展開式を得るためには，（25・29）で平均をとる演算子は相互作用に関してすでにそれ自体1次であるので，（25・28）で指数関数の中の展開（22・2項参照）は1次の項だけで十分である．（25・29）の展開式は1次の項から始まり，

$$S_k(\cdots\langle P_l\rangle\cdots)=S_k{}^{(1)}+S_k{}^{(2)}+\cdots \qquad (25\cdot30)$$

の形に書ける．ここで，

$$S_k{}^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\langle[P_k,\ H_1]\rangle_q, \qquad (25\cdot31)$$

$$S_k{}^{(2)}=S_k{}'^{(2)}+S_k{}''^{(2)}, \qquad (25\cdot32)$$

$$S_k{}'^{(2)}=-\sum_l\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}([H_1,\ P_k],\ [H_1(t_1),\ P_l(t_1)])F_l(t+t_1), \qquad (25\cdot33)$$

$$S_k{}''^{(2)}=-\sum_{m,l}\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}([H_1,\ P_k],\ P_l(t_1))\times\frac{\partial F_l(t+t_1)}{\partial\langle P_m\rangle}\langle[H_1(t_1),\ P_m(t_1)]\rangle_q \qquad (25\cdot34)$$

である．ここでは，量子的相関関数の普通の表示法を用いた：

$$(B,\ C)=\int_0^1 \mathrm{d}\tau\langle B(\mathrm{e}^{-\tau A}C\mathrm{e}^{\tau A}-\langle C\rangle_q)\rangle_q, \qquad (25\cdot35)$$

$$A=\sum_k F_k(t)P_k. \qquad (25\cdot36)$$

公式（25・31）-（25・34）は，相互作用に関して2次まで正確に一般的な運動論的方程式の衝突積分を与えるが，これらの公式はもっと簡単化できる．衝突積分（25・33），（25・34）でハイゼンベルク表示での相互作用は省略することができる．というのは，これらの公式に，すでに相互作用に関して2次の因子が含まれているからである．また，（25・33）で次のように置くことができる：

$$\sum_l F_l(t+t_1)P_l(t_1)=\sum_l F_l(t)P_l, \qquad (25\cdot37)$$

なぜなら，相互作用を無視するとき，この和は運動の積分だからである．実際に，(25・28) は $\varepsilon\to 0$ のとき運動の積分であり，その指数関数の中の積分項は相互作用に比例する．また，

$$\sum_l \mathrm{e}^{-\tau A}[H_1(t_1),\ P_l F_l(t)]\mathrm{e}^{\tau A}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\mathrm{e}^{-\tau A}H_1(t_1)\mathrm{e}^{\tau A} \tag{25・38}$$

であることに注目して，τ で積分すると

$$S_k'^{(2)}=-\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\varepsilon t}\langle[H_1(t),\ [H_1,\ P_k]]\rangle_q \tag{25・39}$$

が得られる．すなわち，衝突積分のこの部分は，$\omega=i\varepsilon$ のとき遅延グリーン関数のフーリエ成分に比例するか，あるいは周波数ゼロのとき時間相関関数のスペクトル強度に比例する (16節参照).

$S_k''^{(2)}$ を具体的な形で書いて，次のように変形する：

$$S_k''^{(2)}=-\sum_{l,m}\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\int_0^1\mathrm{d}\tau\langle[H_1,\ P_k]\mathrm{e}^{-\tau A}\frac{\partial F_l(t+t_1)}{\partial\langle P_m\rangle}$$
$$\times\langle[H_1(t_1),\ P_m(t_1)]\rangle_q(P_l(t_1)-\langle P_l(t_1)\rangle_q)\mathrm{e}^{\tau A}\rangle_q. \tag{25・40}$$

さて，次式を証明しよう：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_1}\sum_{l,m}\left[\frac{\partial F_l(t+t_1)}{\partial\langle P_m\rangle}\langle[H_1(t_1'),\ P_m(t_1)]\rangle_q(P_l(t_1)-\langle P_l(t_1)\rangle_q)\right]=0. \tag{25・41}$$

それが示されると，(25・40) で，$H_1(t_1)$ 以外のすべてのところで $t_1=0$ と置くことができる．

式 (25・41) を示すために，まず相互作用を無視して，次の行列の時間微分を計算する：

$$\frac{\partial\langle P_k\rangle}{\partial F_n}=-\frac{\partial^2\ln Q_q}{\partial F_n\partial F_k}=-\int_0^1\mathrm{d}\tau\langle P_k\mathrm{e}^{-\tau A}(P_n-\langle P_n\rangle_q)\mathrm{e}^{\tau A}\rangle_q. \tag{25・42}$$

これから

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial\langle P_k\rangle}{\partial F_n}=-\sum_m\frac{\partial^3\ln Q_q}{\partial F_n\partial F_k\partial F_m}\frac{\mathrm{d}F_m}{\mathrm{d}t}$$
$$=-\sum_{m,j}\frac{1}{i\hbar}\frac{\partial^3\ln Q_q}{\partial F_n\partial F_k\partial F_m}\alpha_{jm}F_j \tag{25・43}$$

が得られる．恒等式 (25・23) を F_n と F_k で微分して，

$$\sum_{j,m}\frac{\partial^3\ln Q_q}{\partial F_n\partial F_k\partial F_m}\alpha_{jm}F_j+\sum_m\frac{\partial^2\ln Q_q}{\partial F_n\partial F_m}\alpha_{km}+\sum_m\frac{\partial^2\ln Q_q}{\partial F_k\partial F_m}\alpha_{nm}=0 \tag{25・44}$$

が求められる．(25・44), (25・43), (25・42) を使って，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial\langle P_k\rangle}{\partial F_n}=-\frac{1}{i\hbar}\sum_m\left(\frac{\partial\langle P_m\rangle}{\partial F_n}\alpha_{kn}+\frac{\partial\langle P_k\rangle}{\partial F_m}\alpha_{nm}\right) \tag{25・45}$$

が得られる．

次の恒等式

$$\sum_m\frac{\partial F_n}{\partial\langle P_m\rangle}\frac{\partial\langle P_m\rangle}{\partial F_k}=\delta_{nk} \tag{25・46}$$

を t で微分し，その結果に $\partial F_k/\partial\langle P_l\rangle$ を掛け，k について和をとって

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial F_n}{\partial\langle P_l\rangle}=\frac{1}{i\hbar}\sum_k\alpha_{kn}\frac{\partial F_k}{\partial\langle P_l\rangle}+\frac{1}{i\hbar}\sum_m\alpha_{ml}\frac{\partial F_n}{\partial\langle P_m\rangle} \tag{25・47}$$

が得られる．これに（25・9）を使うと，（25・41）が得られる．したがって，（25・40）においては，$H_1(t_1)$ を除くすべてのところで t_1 が省略できる．

また同様に，

$$\int_0^1\mathrm{d}\tau\langle[H_1,\ P_k]\mathrm{e}^{-\tau A}(P_n-\langle P_n\rangle_q)\mathrm{e}^{\tau A}\rangle_q=i\hbar\frac{\partial S_k{}^{(1)}}{\partial F_n} \tag{25・48}$$

に注意して，（25・40）を

$$S_k{}^{\prime\prime(2)}=-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^0\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\epsilon t}\left\langle\left[H_1(t),\ \sum_m P_m\frac{\partial S_k{}^{(1)}}{\partial\langle P_m\rangle}\right]\right\rangle_q \tag{25・49}$$

の形に書くか，あるいは（25・39）と（25・49）を組み合わせて，

$$S_k{}^{(2)}=-\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^0\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\epsilon t}\left\langle\left[H_1(t),\ [H_1,\ P_k]+i\hbar\sum_m P_m\frac{\partial S_k{}^{(1)}}{\partial\langle P_m\rangle}\right]\right\rangle_q \tag{25・50}$$

が得られる．

式（25・31），（25・50）により，２次の項までの精度で，衝突積分が相互作用のべきの展開式で与えられる．これらの式をこのような形で得たのは Peletminskii で，Yatsenko[36] は森の方法[30] に似た別の方法で得ている．

25・2 非理想量子気体

簡単な例として，非理想量子気体の運動論的方程式を組み立てることを考える．この場合，自由粒子のハミルトニアンは，

$$H_0=\sum_k E_k a_k^{\dagger}a_k,\qquad E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}, \tag{25・51}$$

相互作用ハミルトニアンは

$$H_1=\frac{1}{2V}\sum_{\substack{k_1k_2k_1'k_2'\\ k_1+k_2=k_1'+k_2'}}\Phi(k_1k_2|k_1'k_2')a_{k_1}^{\dagger}a_{k_2}^{\dagger}a_{k_1'}a_{k_2'} \tag{25・52}$$

である．ここで，

$$\Phi(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2|\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k}_2')=\frac{1}{2}[(\nu(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_1')\pm\nu(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2')] \tag{25・53}$$

は相互作用の行列要素を表わし，

$$\nu(\boldsymbol{k})=\int\Phi(\boldsymbol{x})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}d\boldsymbol{x} \tag{25・54}$$

は相互作用ポテンシャルのフーリエ成分を表わす．

行列要素（25・53）はボーズ統計では対称化され，フェルミ統計では反対称化される．ボーズ統計では添字 $\boldsymbol{k}_1'$ と $\boldsymbol{k}_2'$ の置換と等価な演算子 $a_{\boldsymbol{k}_1'}$ と $a_{\boldsymbol{k}_2'}$ の置換で積の符号を変えず，フェルミ統計ではそれを逆符号に変えるので，対称化，反対称化は容易にできる．この対称化，あるいは反対称化がなされないなら，最終結果には両方の組み合せのフーリエ成分が現われるだろう．

基本的演算子として

$$P_{\boldsymbol{k}}=a_{\boldsymbol{k}}^{+}a_{\boldsymbol{k}}=n_{\boldsymbol{k}} \tag{25・55}$$

を選ぶ．そのとき

$$[H_0,\ n_{\boldsymbol{k}}]=0 \tag{25・56}$$

で，式（25・6）で $\alpha_{kl}=0$ となる．

相互作用演算子と $n_{\boldsymbol{k}}$ の交換関係は，

$$[H_1,\ n_{\boldsymbol{k}}]=\frac{1}{V}\sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}_1' \\ \boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}_1'+\boldsymbol{k}}}\Phi(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2|\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k})(a_{\boldsymbol{k}_1}^{+}a_{\boldsymbol{k}_2}^{+}a_{\boldsymbol{k}_1'}a_{\boldsymbol{k}}-a_{\boldsymbol{k}}^{+}a_{\boldsymbol{k}_1'}^{+}a_{\boldsymbol{k}_2}a_{\boldsymbol{k}_1}) \tag{25・57}$$

になる．ただし，行列要素（25・53）の対称性（あるいは，反対称性）を考慮した．

さて，ウィックの定理と公式（16・32）を使うと，（25・39）の衝突積分は容易に計算される：

$$\begin{aligned}S_{\boldsymbol{k}}'^{(2)}&=-\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{0}dt e^{\varepsilon t}\langle[H_1(t),\ [H_1,\ n_{\boldsymbol{k}}]]\rangle_q\\&=\sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}_1' \\ \boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}_1'+\boldsymbol{k}}}w(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2|\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k})\{\bar{n}_{\boldsymbol{k}_1}\bar{n}_{\boldsymbol{k}_2}(1\mp\bar{n}_{\boldsymbol{k}_1'})(1\mp\bar{n}_{\boldsymbol{k}})\\&\qquad-(1\mp\bar{n}_{\boldsymbol{k}_1})(1\mp\bar{n}_{\boldsymbol{k}_2})\bar{n}_{\boldsymbol{k}_1'}\bar{n}_{\boldsymbol{k}}\},\end{aligned} \tag{25・58}$$

ここで，

$$w(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2|\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k})=\frac{4\pi}{\hbar}|\Phi(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2|\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k})|^2\delta(E_{\boldsymbol{k}_1}+E_{\boldsymbol{k}_2}-E_{\boldsymbol{k}_1'}-E_{\boldsymbol{k}}) \tag{25・59}$$

はボルン近似での単位時間あたりの遷移確率を表わし，

$$\bar{n}_{\boldsymbol{k}}=\langle n_{\boldsymbol{k}}\rangle_q \tag{25・60}$$

は状態 $\boldsymbol{k}$ の平均占有数を表わす．残りの衝突演算子（25・31），（25・49）はゼロである：

$$S_k^{(1)}=S_k^{\prime\prime(2)}=0.$$

結局，量子的なボーズ気体，フェルミ気体のための運動論的方程式が，次のように得られる：

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}=-\sum_{k_1k'k_1'}w(kk_1|k'k_1')\{\bar{n}_k\bar{n}_{k_1}(1\mp\bar{n}_{k'})(1\mp\bar{n}_{k_1'})$$
$$-(1\mp\bar{n}_k)(1\mp\bar{n}_{k_1})\bar{n}_{k'}\bar{n}_{k_1'}\},\qquad(25\cdot61)$$

ここで，＋符号はボーズ気体，－符号はフェルミ気体に対応する．

量子気体の衝突演算子の第3次近似は Bogolyubov と Gurov[139]（単行本[140]参照）によって得られ，第4次近似は Bar'yakhtar, Peletminskii, Yatsenko[141] によって得られた．

衝突演算子を含む量子気体の運動論的方程式（25・61）は，Uehling と Uhlenbeck[142] によってはじめて得られた．この問題は，その後多くの研究者[143-145] によって取り上げられたが，彼らは Wigner の座標-運動量の混合表示（すなわち，ウィグナー表示）から出発している（14・2項参照）．量子運動論的方程式の導出についてより詳しくは，藤田の単行本[146] および文献 147-149 を参照されたい．

（25・61）型の運動論的方程式は，縮退のない量子気体に応用されている．縮退した気体では，粒子の分布関数ではなく，素励起の分布関数に対して運動論的方程式を組み立てることが必要である．たとえば，非理想的なボーズ気体の素励起の運動論的方程式は，Bogolyubov[150] によって得られている．

縮退のある非理想的なボーズ気体に対しては，分布関数（25・3）だけでは不十分で，その他に関数 $\langle a_k a_{-k}\rangle$ を考えなければならない．すなわち，物理量として

$$P_k=\{a_k^+a_k,\ a_ka_{-k}\}$$

をとることが必要である．この方式は文献 151 に紹介されている．超伝導理論にも類似した状況が存在する．

25・3 金属内電子の運動論的方程式

量子的な運動論的方程式のもう一つの例として，金属内電子のためのブロッホ方程式について考える．この場合

$$H=H_0+H_1\qquad(25\cdot62)$$

である．ただし，

$$H_0=\sum_{k,\sigma}E_{k\sigma}a_{k\sigma}^+a_{k\sigma}+\sum_q\hbar\omega_qb_q^+b_q\qquad(25\cdot62\,\mathrm{a})$$

は，自由な電子とフォノンのハミルトニアンで，

$$H_1=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\substack{k_1k_2q,\sigma\\k_1-k_2=q}} v_q\left(\frac{\hbar}{2\omega_q}\right)^{1/2}(b_q+b^+_{-q})a^+_{k_1\sigma}a_{k_2\sigma} \tag{25・62 b}$$

は電子と格子フォノンの相互作用ハミルトニアン（上巻 133 ページの脚注参照）である．

空間的に一様な場合の電子の運動論的方程式を導くために

$$P_k=a^+_{k\sigma}a_{k\sigma}n_{k\sigma} \tag{25・63}$$

を選ぶ．

$\langle n_{k\sigma}\rangle$ の運動論的方程式は

$$\frac{\partial\langle n_{k\sigma}\rangle}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\langle[n_{k\sigma},\ H_1]\rangle=S_k^{(1)}+S_k^{(2)}+\cdots \tag{25・64}$$

となる．そして

$$S_k^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\langle[n_{k\sigma},\ H_1]\rangle_q=0$$

に注意すると，式 (25・64) は，

$$\begin{aligned}\frac{\partial\bar{n}_k}{\partial t}&=-\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t e^{\varepsilon t}\langle[H_1(t),\ [H_1,\ n_{k\sigma}]]\rangle_q\\&=\frac{1}{V}\sum_{\substack{k_1,q\\k_1-k=q}}\frac{\pi}{\omega_q}|v_q|^2\{(\bar{N}_q+1)\bar{n}_{k_1}(1-\bar{n}_k)-\bar{N}_q(1-\bar{n}_{k_1})\bar{n}_k\}\\&\quad\times\delta(E_{k_1}-E_k-\hbar\omega_q)-\frac{1}{V}\sum_{\substack{k_1q\\k_1-k=-q}}\frac{\pi}{\omega_q}|v_q|^2\\&\quad\times\{(\bar{N}_q+1)\bar{n}_k(1-\bar{n}_{k_1})-\bar{N}_q\bar{n}_{k_1}(1-\bar{n}_k)\}\delta(E_{k_1}-E_k+\hbar\omega_q)\end{aligned} \tag{25・65}$$

の形に書ける．

$$\bar{n}_k=\langle\bar{n}_{k\sigma}\rangle_q,\qquad \bar{N}_q=\langle N_q\rangle_q=\langle b_q{}^+b_q\rangle_q \tag{25・66}$$

は電子とフォノンの分布関数である．

式 (25・65) はよく知られたブロッホ方程式で，この式に基づいて金属と半導体の電導理論と熱伝導理論が組み立てられている[152-155]．

このようにして，フォノン分布関数の運動論的方程式が導かれる：

$$\frac{\partial\langle N_q\rangle}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\langle[N_q,\ H_1]\rangle. \tag{25・67}$$

この式の右辺は，摂動理論によって簡単に解くことができる．この方程式については，文献 153 で考察されている．

同様にして，他の運動論的方程式（たとえば，衝突が非調和効果に基づくような格子内フォノンのパイエルス方程式）も得ることができる．

平衡状態にある大きな系（熱源）と相互作用をしている小さな部分系に対する方程式は，運動論的方程式の特殊な場合である．このような部分系では，遷移のさい熱源との間にエネルギー交換が可能なので，ある方向の遷移の確率は，その逆の遷移確率に等しくはない．したがって，遷移確率（25・59）の場合のように，摂動の行列要素の単なる２乗ではなく，当然温度に依存しなければならない．Pokrovskii が述べているように，非平衡統計演算子の方法はこのような形の方程式を得るのに便利である．Pokrovskii の論文[157]では，非対角項を考慮したスピン系の方程式（レドフィールド方程式[158]）や，平均スピン演算子の方程式（ブロッホ方程式[158]）を導く特殊な場合も考察されている（文献 211 参照）．

運動論的方程式の一つの重要な応用領域は，完全に，あるいは部分的にイオン化されたプラズマ，およびプラズマ様の媒質である．このような系について輸送過程の理論を組み立てるためには，相互作用のべきに関する通常の摂動理論の枠からはみ出して媒質の分極効果を考慮することが必要である．そうでないと，運動論的方程式に発散が現われる．分極を考慮したプラズマの運動論的方程式は，プリゴージンの方法[178]を用いて Balescu[176,177]によって，またボゴリューボフの方法[1]を用いて Lenard[179]によってはじめて導かれた．そしてこの方程式を導くための，かなり簡潔でしかも厳密な方法は Klimontovich[163]によって与えられた．彼はこの方法によってプラズマの非弾性過程の統計理論を展開した[180]．

金属内の電子液体の運動論的理論は Silin[181,182]によって研究された．彼は非強磁性金属のスピン波を予言した．

プラズマの輸送過程の理論は，それだけで一つの大きな独立した問題領域なので，本書ではこれ以上言及しない．その他にも，プラズマに非平衡統計演算子の方法[2-5]を応用することは可能であるが，今までのところ応用されていない．

26. クラマース-フォッカー-プランクの方程式[162]

非平衡統計力学の数多くの問題［液体中の粒子のブラウン運動，振動系の緩和，一様な核形成（nucleation）の理論など］では，熱力学的に平衡にある大きな部分系（以下では熱源とよぶ）と接触している小さな部分系の発展を考える．両者の間の相互作用が弱い場合には，この発展はクラマース-フォッカー-プランクの運動論的方程式によって表わされる．この運動論的方程式は，現象論的摩擦項をもつランジュヴァン方程式から出発し，マルコフ過程の理論を使って Kramers[161]によって導かれた．その後，この方程式は液体の

ブラウン運動の特殊な場合に対して Kirkwood[13] によって得られた．そのさい Kirkwood は摩擦係数の表式を，ブラウン粒子に作用する力の自己相関関数によって，導くことに成功した．力学方程式（古典的および量子的）からフォッカー-プランクの方程式を導くこと，およびその係数の表式を摂動として働く力の相関関数で表わすことは，すでに Kirkwood の研究[13] よりずっと以前に Krylov と Bogolyubov[169] によって 1939 年になされていた（Bogolyubov の論文[169a] も参照）．残念なことに，これらの貴重な労作は，ふつうには手に入りにくかったのでその当時よく知られないままに見過ごされてしまった．

この節では，Bashkirov と Zubarev の論文[162] にしたがって 21 節で述べた方法を使い，古典統計力学の場合のクラマース-フォッカー-プランク方程式の導出を行なう．

26・1 一般的方法

N 個の独立なまったく同じ部分系が熱源と接触する系を考える．この系の全ハミルトニアンは

$$H=\sum_i H_1(p_i, q_i)+H_2(P, Q)+\sum_i U(p_i, q_i, P, Q) \tag{26・1}$$

の形とする．ここで，$H_1(p_i, q_i)$ は力学変数 p_i, q_i をもつ小さい部分系 i のハミルトニアン，$H_2(P, Q)$ は熱源のハミルトニアン，P, Q は熱源の力学変数の総称，$U(p_i, q_i, P, Q)$ は部分系 i と熱源との間の相互作用ポテンシャルである．

系全体の巨視的状態は，熱源の熱力学的変数の他に，位相空間における部分系の分布関数 $f(p, q, t)$ によって特徴づけられる．この量に対応するのは，次の力学変数，すなわち，位相空間の部分系の混合密度

$$n(p, q)=\sum_i \delta(p-p_i)\delta(q-q_i) \tag{26・2}$$

である．それゆえ，

$$f(p, q, t)=\langle n(p, q)\rangle \tag{26・3}$$

となる．ここで，$\langle\cdots\rangle$ は以下で考察する，ある非平衡分布関数に関する平均である．(26・2) の位相変数 p と q に関する積分が小さい部分系の総数に等しいこと，すなわち，$\int n(p, q)\mathrm{d}p\mathrm{d}q=N$ に注目する．たとえば，球対称ブラウン粒子が小さい部分系である特殊な場合に，p_i, q_i はブラウン粒子 i の普通の運動量 $\boldsymbol{p}_i$ と座標 $\boldsymbol{q}_i$ で，式 (26・2) は 6 次元の位相空間の密度を定義する：

$$n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})=\sum_i \delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_i)\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}_i). \tag{26・2a}$$

この密度は，非平衡のプラズマ理論で運動論的方程式を組み立てるために Klimontovich

によって広く利用された[163]。

はじめに，(26・2) が多次元位相空間の密度を表わす一般的な場合を考察する．この位相空間の次元は考える小部分系の正準共役な力学変数 p_i と q_i の数によって定義される．

位相空間での密度 (26・2) は運動方程式

$$\dot{n}(p,q)=\{n(p,q),H\}=-\frac{\partial}{\partial q}j_1(p,q)-\frac{\partial}{\partial p}j_2(p,q) \tag{26・4}$$

を満たす．ここで，$\{\cdots\}$ は古典的なポアソン括弧 (2・10) を表わし，また，j_1, j_2 は次のように定義される：

$$j_1(p,q)=\left[\frac{\partial H_1(p,q)}{\partial p}+\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\right]n(p,q), \tag{26・5 a}$$

$$j_2(p,q)=-\left[\frac{\partial H_1(p,q)}{\partial q}+\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial q}\right]n(p,q). \tag{26・5 b}$$

非平衡分布関数を組み立てる一般的方法によれば，保存則 (26・4) には次の非平衡分布関数が対応する：

$$\begin{aligned}\rho&=Q^{-1}\exp\left\{-\beta H+\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\varphi(p,q,t+t_1)n(p,q,t_1)\right\}\\
&=Q^{-1}\exp\left\{-\beta H+\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\varphi(p,q,t)n(p,q)\right.\\
&\quad-\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}[\varphi(p,q,t+t_1)\dot{n}(p,q,t_1)\\
&\quad\left.+\dot{\varphi}(p,q,t+t_1)n(p,q,t_1)]\right\}\end{aligned} \tag{26・6 a}$$

あるいは，(26・4) を考慮して

$$\begin{aligned}\rho=Q^{-1}\exp&\left\{-\beta H+\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\varphi(p,q,t)n(p,q)\right.\\
&-\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\left[\frac{\partial\varphi(p,q,t+t_1)}{\partial q}j_1(p,q,t_1)\right.\\
&\left.\left.+\frac{\partial\varphi(p,q,t+t_1)}{\partial p}j_2(p,q,t_1)+\dot{\varphi}(p,q,t+t_1)n(p,q,t_1)\right]\right\},\end{aligned} \tag{26・6 b}$$

ここで，$\varphi(p,q,t)$ は $\langle n(p,q)\rangle$ の関数で，以下で消去され，最終結果には入ってこない．この関数は，条件

$$\langle n(p,q)\rangle=\langle n(p,q)\rangle_l \tag{26・7}$$

から決まる．ここで，$\langle\cdots\rangle$ は，全分布関数 (26・6 b) に関する平均を表わし，$\langle\cdots\rangle_l$ は局所平衡分布関数，あるいは準平衡分布関数に関する平均を表わす：

$$\rho_l=Q_l^{-1}\exp\left[-\beta H+\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\varphi(p,q,t)n(p,q)\right]. \tag{26・8}$$

(26・6b) から導関数 $\dot{\varphi}(p, q, t)$ を消去するために，等式 (26・7) の両辺を時間で微分する．このとき，左辺に対して

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle n(p, q)\rangle &= -\frac{\partial}{\partial q}\langle j_1(p, q)\rangle - \frac{\partial}{\partial p}\langle j_2(p, q)\rangle \\ &\simeq -\frac{\partial H_1(p, q)}{\partial p}\frac{\partial}{\partial q}\langle n(p, q)\rangle + \frac{\partial H_1(p, q)}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}\langle n(p, q)\rangle \\ &\simeq \left(-\frac{\partial H_1(p, q)}{\partial p}\frac{\partial \varphi}{\partial q} + \frac{\partial H_1(p, q)}{\partial q}\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)\beta\langle n(p, q)\rangle_l \qquad (26\cdot 9\,\mathrm{a})\end{aligned}$$

が得られる．ここでは

$$\left\langle\frac{\partial U(p, q, P, Q)}{\partial p}\right\rangle \quad \text{と} \quad \left\langle\frac{\partial U(p, q, P, Q)}{\partial q}\right\rangle$$

の形の項を無視し，また等式 (26・4) を利用した [(26・24) 参照]．さて等式 (26・7) の右辺を微分する：

$$\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle n(p, q)\rangle_l \\ &= \beta\left\langle\int \mathrm{d}p'\mathrm{d}q'\dot{\varphi}(p', q', t)[n(p, q)(n(p', q') - \langle n(p', q')\rangle_l)]\right\rangle_l \\ &= \beta(\dot{\varphi}(p, q) - \overline{\dot{\varphi}})\langle n(p, q)\rangle_l \simeq \beta\dot{\varphi}(p, q, t)\langle n(p, q)\rangle_l, \qquad (26\cdot 9\,\mathrm{b})\end{aligned}$$

ただし，局所平衡状態での平均力のオーダーの値をもつ次の項は無視した：

$$\overline{\dot{\varphi}} = \int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\dot{\varphi}(p, q, t)\langle n(p, q)\rangle_l. \qquad (26\cdot 10)$$

(26・9a) と (26・9b) を等しく置くと，衝突のない運動論的方程式

$$\dot{\varphi}(p, q, t) = -\frac{\partial H_1(p, q)}{\partial p}\frac{\partial \varphi(p, q, t)}{\partial q} + \frac{\partial H_1(p, q)}{\partial q}\frac{\partial \varphi(p, q, t)}{\partial p} \qquad (26\cdot 11)$$

が得られる．この方程式じたいは，$\varphi(p, q, t)$ が１粒子分布関数 $\langle n(p, q)\rangle$ だけの関数であると仮定すれば，ただちに書くことができたものである．これに対しては，そういう方程式は自明である．

(26・11) を (26・6b) に代入すると，

$$\begin{aligned}\rho = Q^{-1}\exp\Bigg\{&-\beta H + \beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\varphi(p, q, t)n(p, q) \\ &-\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\left[\frac{\partial\varphi(p, q, t+t_1)}{\partial q}j_1'(p, q, t_1)\right. \\ &\left.\left. + \frac{\partial\varphi(p, q, t+t_1)}{\partial q}j_2'(p, q, t_1)\right]\right\} \qquad (26\cdot 12)\end{aligned}$$

が得られる．あるいは，部分系と熱源の間の相互作用に関して線形近似すると

$$\rho=\rho_l-\rho_l\beta\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\Big[\frac{\partial\varphi(p,\,q,\,t+t_1)}{\partial q}(j_1'(p,\,q,\,t_1)-\langle j_1'(p,\,q,\,t_1)\rangle_l)$$

$$+\frac{\partial\varphi(p,\,q,\,t+t_1)}{\partial p}(j_2'(p,\,q,\,t_1)-\langle j_2'(p,\,q,\,t_1)\rangle_l)\Big] \tag{26・13}$$

が得られる．ここで，

$$j_1'(p,\,q)=j_2(p,\,q)-\frac{\partial H_1(p,\,q)}{\partial p}n(p,\,q)$$

$$=\frac{\partial U(p,\,q,\,P,\,Q)}{\partial p}n(p,\,q), \tag{26・14 a}$$

$$j_2'(p,\,q)=j_2(p,\,q)+\frac{\partial H_1(p,\,q)}{\partial q}n(p,\,q)$$

$$=-\frac{\partial U(p,\,q,\,P,\,Q)}{\partial q}n(p,\,q) \tag{26・14 b}$$

である．

さて，分布関数 $f(p,\,q,\,t)=\langle n(p,\,q)\rangle$ に対する方程式を導こう．このためには，系のすべての力学変数に関して，正確な力学的運動方程式（26・4）の平均を求める．そうすれば，

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial H_1(p,\,q)}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial q}-\frac{\partial H_1(p,\,q)}{\partial q}\frac{\partial f}{\partial p}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial q}\langle j_1'(p,\,q)\rangle-\frac{\partial}{\partial p}\langle j_2'(p,\,q)\rangle \tag{26・15}$$

が得られる．

この方程式は分布関数に対するボゴリューボフの連鎖方程式[1] にほかならない．事実，（26・15）の左辺には部分系の位相空間の分布関数が入っており，右辺には部分系や熱源の力学変数のような，位相空間におけるより高次の分布関数が入りこんでいる．この方程式の鎖を切断するために，右辺に上で得た分布関数（26・13）を用いる．そうすれば

$$\langle j_1'(p,\,q)\rangle=\langle j_1'(p,\,q)\rangle_l-\beta\int \mathrm{d}p'\mathrm{d}q'\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\Big[\frac{\partial\varphi(p',\,q',\,t+t_1)}{\partial q'}$$

$$\times\langle j_1'(p,\,q)(j_1'(p',\,q',\,t_1)-\langle j_1'(p',\,q',\,t_1)\rangle_l)\rangle_l$$

$$+\frac{\partial\varphi(p',\,q',\,t+t_1)}{\partial p'}\langle j_1'(p,\,q)(j_2'(p',\,q',\,t_1)-\langle j_2'(p',\,q',\,t_1)\rangle_l)\rangle_l\Big] \tag{26・16}$$

となる．（26・16）の右辺の第２項について検討する：

$$-\beta\int \mathrm{d}p'\mathrm{d}q'\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\frac{\partial\varphi(p',\,q',\,t+t_1)}{\partial q'}\Big\langle\frac{\partial U(p,\,q,\,P,\,Q)}{\partial p}n(p,\,q)$$

$$\times\left(\frac{\partial U(p',q',P,Q,t_1)}{\partial p'}n(p',q',t_1)-\langle j_1'(p',q',t_1)\rangle_l\right)\Big\rangle_l$$

$$=-\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\left[\frac{\partial\varphi(p,q,t+t_1)}{\partial q}f(p,q,t)\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t_1)}{\partial p}\right\rangle_0\right.$$

$$\left.-f(p,q,t)\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\right\rangle_0\left\langle\overline{\frac{\partial\varphi(t+t_1)}{\partial q}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t_1)}{\partial p}}\right\rangle_0\right]$$

$$\simeq-\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\partial\varphi(p,q,t+t_1)}{\partial q}f(p,q,t)$$

$$\times\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t_1)}{\partial p}\right\rangle_0, \tag{26・17 a}$$

ここでは，相互作用 U に関してより高次の微小量に対応する，異なる小部分系間の相関は無視した．

U に関して小さい量の局所平衡平均 $\langle\cdots\rangle_l$ を，条件つき分布平衡に関する平均で置き換える：

$$\langle\cdots n(p,q)\rangle_l\simeq f(p,q,t)\langle\cdots\rangle_0, \tag{26・18}$$

$$\langle\cdots\rangle_0\equiv\int\mathrm{d}P\mathrm{d}Q\cdots\frac{\mathrm{e}^{-\beta H_0}}{\int\mathrm{d}P\mathrm{d}Q\mathrm{e}^{-\beta H_0}}, \tag{26・19}$$

ここで，

$$H_0=H_1(p,q)+H_2(P,Q)+U(p,q,P,Q). \tag{26・19 a}$$

(26・17 a) で平均記号の上部の線は，(26・10) の平均を指している．その他に“平均的力”に関してきわめて小さい次の2次の項

$$\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial q}\right\rangle_0 \quad と \quad \left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\right\rangle_0$$

も無視した．これらはきわめて小さい．

特に，たとえば，ポテンシャルが差 $Q-q$ でのみ q に依存し，ハミルトニアン (26・1) が Q の偶関数で表わされるなら，平均的力

$$\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\right\rangle_0$$

はまさしく0になる．このことは，たとえば液体のブラウン粒子にあてはまる．

以上の考察は，次のような局所平衡での流れを計算するさいにも利用される：

$$\langle j_1'(p,q)\rangle_l=\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}n(p,q)\right\rangle_l=\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\right\rangle_0 f(p,q,t). \tag{26・20}$$

これもまた0になりうるが，一般の場合には，これは微小量を表わす．このことを考慮す

れば，以下に示されるように，部分系のエネルギーの再規格化 $H_1 \to H_1 + \langle U \rangle_0$ に導かれる．

同様にして，(26・16) の右辺第3項も検討することができる．それは (26・17 a) と同じ近似で

$$\beta f(p,\ q,\ t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\partial\varphi(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial p}\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial p}\ \frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q,\ t_1)}{\partial q}\right\rangle_0 \tag{26・17 b}$$

に等しい．したがって，

$$\begin{aligned}\langle j_1'(p,\ q)\rangle = &\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial p}\right\rangle_0 f(p,\ q,\ t)\\ &-\beta f(p,\ q,\ t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\mathrm{d}\varphi(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial q}\\ &\times\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial p}\ \frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q,\ t_1)}{\partial p}\right\rangle_0\\ &+\beta f(p,\ q,\ t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\partial\varphi(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial p}\\ &\times\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial p}\ \frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q,\ t_1)}{\partial q}\right\rangle_0\end{aligned} \tag{26・21}$$

と同様に

$$\begin{aligned}\langle j_2'(p,\ q)\rangle = &-\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial q}\right\rangle_0 f(p,\ q,\ t)\\ &+\beta f(p,\ q,\ t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\partial\varphi(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial q}\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial q}\right.\\ &\times\left.\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q,\ t_1)}{\partial p}\right\rangle_0 -\beta f(p,\ q,\ t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 \mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\\ &\times\frac{\partial\varphi(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial p}\left\langle\frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q)}{\partial q}\ \frac{\partial U(p,\ q,\ P,\ Q,\ t_1)}{\partial q}\right\rangle_0\end{aligned} \tag{26・22}$$

となる．

ここで，式 (26・21)，(26・22) から微分 $\partial\varphi/\partial q$ と $\partial\varphi/\partial p$ を消去する．このとき

$$f(p,\ q,\ t) = f_1(p,\ q,\ t) \simeq Q_1^{-1}\exp\left[-\beta(H_1(p,\ q) - \varphi(p,\ q,\ t))\right] \tag{26・23}$$

と置いて，相互作用ポテンシャルに関して0次だけに限ることができる．このことから，

$$\frac{\partial\varphi(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial p} = \frac{\partial H_1(p,\ q)}{\partial p} + kT\frac{\partial \ln f(p,\ q,\ t+t_1)}{\partial p},$$

$$\frac{\partial\varphi(p,\, q,\, t+t_1)}{\partial q}=\frac{\partial H_1(p,\, q)}{\partial q}+kT\frac{\partial \ln f(p,\, q,\, t+t_1)}{\partial q}. \qquad (26\cdot24)$$

式（26・15）の右辺に（26・21）と（26・22）を代入し，（26・24）を考慮すると次式が得られる：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial(H_1(p,\, q)+\langle U(p,\, q,\, P,\, Q)\rangle_0)}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial q}-\frac{\partial(H_1(p,\, q)+\langle U(p,\, q,\, P,\, Q)\rangle_0)}{\partial q}\frac{\partial f}{\partial p}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial q}\Bigg[-\beta f(p,\, q,\, t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\left(\frac{\partial H_1(p,\, q)}{\partial q}+kT\frac{\partial \ln f(p,\, q,\, t+t_1)}{\partial q}\right)$$

$$\times\left\langle\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q)}{\partial p}\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q,\, t_1)}{\partial p}\right\rangle_0$$

$$+\beta f(p,\, q,\, t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\left(\frac{\partial H_1(p,\, q)}{\partial p}+kT\frac{\partial \ln f(p,\, q,\, t+t_1)}{\partial p}\right)$$

$$\times\left\langle\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q)}{\partial p}\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q,\, t_1)}{\partial q}\right\rangle_0\Bigg]$$

$$-\frac{\partial}{\partial p}\Bigg[\beta f(p,\, q,\, t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\left(\frac{\partial H_1(p,\, q)}{\partial q}+kT\frac{\partial \ln f(p,\, q,\, t+t_1)}{\partial q}\right)$$

$$\times\left\langle\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q)}{\partial q}\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q,\, t_1)}{\partial p}\right\rangle_0$$

$$-\beta f(p,\, q,\, t)\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1 e^{\varepsilon t_1}\left(\frac{\partial H_1(p,\, q)}{\partial p}+kT\frac{\partial \ln f(p,\, q,\, t+t_1)}{\partial p}\right)$$

$$\times\left\langle\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q)}{\partial q}\frac{\partial U(p,\, q,\, P,\, Q,\, t_1)}{\partial q}\right\rangle_0\Bigg]. \qquad (26\cdot25)$$

この方程式は，熱源と接触した座標 p と q をもつ部分系の分布関数の発展を表わし，開放系のリウヴィル方程式とみなされる．この式の右辺（衝突積分）は，時刻 t での分布関数 $f(p,\, q,\, t)$ の発展が，過去の時刻 $-\infty<t+t_1\leq 0$ における系の状態に依存することを示している．この形の方程式は非マルコフ型とよばれている．マルコフ方程式は次の時間相関関数

$$\left\langle\frac{\partial U}{\partial p}\frac{\partial U(t_1)}{\partial p}\right\rangle_0, \qquad \left\langle\frac{\partial U}{\partial p}\frac{\partial U(t_1)}{\partial q}\right\rangle_0,$$

などがきわめて速く減衰し，そのために，それらの前にある

$$\frac{\partial H_1}{\partial q}+kT\frac{\partial \ln f(t+t_1)}{\partial q}$$

の形の因子があまり変わらず，時間積分記号の外に取り出される特殊な場合に，（26・25）から得られる．マルコフ近似で，（26・25）は

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial(H_1(p,\, q)+\langle U(p,\, q,\, P,\, Q)\rangle_0)}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial q}$$

$$
-\frac{\partial(H_1(p,q)+\langle U(p,q,P,Q)\rangle_0)}{\partial q}\frac{\partial f}{\partial p}
$$

$$
\begin{aligned}
&=\frac{\partial}{\partial q}\left[L_{11}(p,q)\left(\frac{\partial H_1(p,q)}{\partial q}f(p,q,t)+kT\frac{\partial f(p,q,t)}{\partial q}\right)\right.\\
&\left.-L_{12}(p,q)\left(\frac{\partial H_1(p,q)}{\partial p}f(p,q,t)+kT\frac{\partial f(p,q,t)}{\partial p}\right)\right]\\
&-\frac{\partial}{\partial p}\left[L_{21}(p,q)\left(\frac{\partial H_1(p,q)}{\partial q}f(p,q,t)+kT\frac{\partial f(p,q,t)}{\partial q}\right)\right.\\
&\left.-L_{22}(p,q)\left(\frac{\partial H_1(p,q)}{\partial p}f(p,q,t)+kT\frac{\partial f(p,q,t)}{\partial p}\right)\right], \qquad (26\cdot 26)
\end{aligned}
$$

ここでは，次のような運動論的係数を導入した：

$$
\begin{aligned}
L_{11}(p,q)&=\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t)}{\partial p}\right\rangle_0,\\
L_{12}(p,q)&=\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial p}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t)}{\partial q}\right\rangle_0,\\
L_{21}(p,q)&=\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial q}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t)}{\partial p}\right\rangle_0,\\
L_{22}(p,q)&=\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}te^{\varepsilon t}\left\langle\frac{\partial U(p,q,P,Q)}{\partial q}\frac{\partial U(p,q,P,Q,t)}{\partial q}\right\rangle_0.
\end{aligned}
\qquad (26\cdot 27)
$$

得られた方程式（26・26）は熱源に接する小部分系のふるまいを表わすクラマース-フォッカー-プランクの方程式である．この式は，リウヴィル方程式を開放系へ一般化したものとみなされる．この式は，多くの研究者[161,164-168]によって確率過程の理論を使って得られた．そこでは運動論的係数は，ランダム過程を特徴づける遷移確率を通して表わされる．

非平衡統計演算子の方法を与えられた問題に応用すると，クラマース-フォッカー-プランクの方程式を導くことができるだけでなく，この式に含まれる運動論的係数（26・27）の部分系に作用する力の相関関数で表わす表式も得られる．

26・2 特殊な場合

考察してきた問題の最も簡単な例は，気体あるいは液体中の重粒子のブラウン運動である．この場合，粒子と液体間の相互作用が小さいのは，ブラウン粒子の質量 M と液体粒子の質量 m の差が大きいことに基づく．

この場合のハミルトニアンは

$$
H=\sum_i\frac{p_i^2}{2M}+H_2(P,Q)+\sum_{i,j}U(|\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{Q}_j|) \qquad (26\cdot 28)
$$

の形をとる．

(26・2a) の密度に対して，次の流れ

$$\boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{q})=\frac{\boldsymbol{p}}{M}n(\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{q}),$$
$$\boldsymbol{j}_2(\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{q})=-\sum_j\frac{\partial U(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q}_j)}{\partial\boldsymbol{q}}n(\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{q}) \tag{26・29}$$

をもつ (26・4) の形の運動方程式が得られる．

いま考察している問題の場合，非平衡統計演算子 (26・13) は

$$\rho=\rho_l-\rho_l\beta\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{q}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{\varepsilon t_1}\frac{\partial\varphi(\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{q},\ t+t_1)}{\partial\boldsymbol{p}}\boldsymbol{j}_2(\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{q},\ t_1) \tag{26・30}$$

の形になる． ここで， 液体は平衡とみなされるので， 流れの局所平均 $\langle\boldsymbol{j}_2\rangle_l$ は0になる．

質量の差が大きい ($M\gg m$) ので，ブラウン粒子の運動に対しては (26・26) のマルコフ近似で十分である：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{M}\cdot\frac{\partial f}{\partial\boldsymbol{q}}=\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\cdot\zeta(\boldsymbol{q})\left(\frac{\boldsymbol{p}}{M}f+kT\frac{\partial f}{\partial\boldsymbol{p}}\right), \tag{26・31}$$

ここで，

$$\zeta(\boldsymbol{q})=\beta\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\varepsilon t}\sum_{i,j}\left\langle\frac{\partial U(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q}_j)}{\partial\boldsymbol{q}}\frac{\partial U(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q}_j,\ t)}{\partial\boldsymbol{q}}\right\rangle_0 \tag{26・32}$$

は，ブラウン粒子に働く力の相関で表わされる摩擦係数である．

この方法によって， 温度分布が不均一な液体中のブラウン運動に対するクラマース-フォッカー-プランクの方程式が得られる[57]．

もう一つおもしろい例をあげよう．それは同じ形の振動子からなる平衡系と弱く相互作用をする調和振動子の緩和である．

角度-作用変数 $(\alpha,\ J)$ を用いて，系の全ハミルトニアンは，

$$H=\omega\sum_i J_i+U(\alpha_1,\ \cdots,\ \alpha_n,\ J_1,\ \cdots,\ J_n) \tag{26・33}$$

の形に書ける． この系の特徴は， 相互作用ポテンシャル U が，一般化された座標 α_i と一般化された運動量 J_i に依存することである．

角度-作用変数空間で，(26・2) の密度は

$$n(\alpha,\ J)=\sum_i\delta(\alpha-\alpha_i)\delta(J-J_i) \tag{26・34}$$

となる．

系 (26・33) に一般的な方式を応用すると，それに対応するクラマース-フォッカー-プ

ランクの方程式[161] が得られる(詳しくは文献 162 参照，方法の一般化については文献 204 参照).

27. 非平衡統計演算子の極値性[170,189]

4 節と 10 節で示したように，すべてのギブス集団に対する平衡分布関数と統計演算子は，いろいろな外部条件を与えたときの情報エントロピーの最大値に対応する．局所平衡分布もまた，エネルギー，運動量，粒子数が空間と時間の関数として与えられた分布に対する情報エントロピーの最大値に対応する．21-26 節で，これらの分布を情報エントロピーの極値と関係づけずに，運動の準積分から非平衡統計演算子を組み立ててきた.

情報エントロピーの極値から非平衡統計演算子を組み立てようとする試みが何度かなされてきたが[71,72]，その結果，不可逆過程を表わすことのできない準平衡分布が得られただけである．この節では Zubarev と Kalashnikov の論文[170,189] にしたがって，熱力学的パラメタを一定としたとき，与えられた時刻に対してだけでなく，過去のすべての時刻に対して情報エントロピーの極値を求めれば，不可逆過程を表わす統計演算子が得られることを示そう．この統計演算子は，21-26 節で検討した運動の準積分に基づいて得られる非平衡統計演算子と一致することがわかる.

27・1 準平衡分布の極値性[170]

以後の記述は，非平衡過程の流体力学的領域にも運動論的領域にも関係するので，はじめに準平衡分布の極値性を考える.

非平衡状態が，ある種の演算子 P_m の平均値の全体によって定義されるものとしよう．ここで，m は連続的な値，または，離散的な値をとる添字である.

非平衡過程の流体力学的領域を表わすには，P_m として (21・3 a) のエネルギー，運動量，粒子数の密度演算子，あるいは，それらのフーリエ成分を選ぶ必要がある．運動論的領域を表わすには，P_m として 1 粒子状態の占有数 (25・4) を選ぶことができる.

準平衡 (あるいは，局所平衡) 演算子は，情報エントロピー (10・1) の極値から定義される：

$$S_{\rm I}=-{\rm tr}\,(\rho\ln\rho). \tag{27・1}$$

このとき，

$${\rm tr}\,(\rho P_m)=\langle P_m\rangle_q^t \tag{27・2}$$

が不変という補助条件と，

$$\operatorname{tr}\rho=1 \tag{27・3}$$

の規格化保存の条件を考慮した．

実際，汎関数（27・1）の条件つきの極値は，汎関数

$$L(\rho)=-\operatorname{tr}(\rho\ln\rho)-\sum_m F_m\operatorname{tr}(\rho P_m)-(\Phi-1)\operatorname{tr}\rho \tag{27・4}$$

の条件なしの極値に対応する．ここで，F_m と $\Phi-1$ はラグランジュの未定係数である．次の条件

$$\delta L(\rho)=-\operatorname{tr}\{[\ln\rho+\Phi+\sum_m P_m F_m(t)]\delta\rho\}=0 \tag{27・5}$$

から，極値に対応する準平衡統計演算子は

$$\begin{aligned}\rho_q&=\exp[-\Phi-\sum_m P_m F_m(t)]\equiv\exp[-S(t,0)],\\ \Phi&=\ln\operatorname{tr}\exp[-\sum_m P_m F_m(t)]\end{aligned} \tag{27・6}$$

となる．

流体力学的領域の特殊な場合，パラメタ F_m は時空座標に依存する熱力学的パラメタ（21・6 a）の意味をもつ．この場合，式（27・6）の m に関する和は，x に関する積分をも意味する．運動論的領域の場合，P_m は（25・3），あるいは，（25・4）にしたがって選ぶことができ，そのとき m に関する和は運動量に関する積分に変わる．

準平衡統計演算子（27・6）はリウヴィル方程式の積分ではなく，不可逆過程を正しく表わすことはできないが，それにもかかわらず非平衡統計演算子の性質は準平衡演算子（27・6）と密接に結びついている（27・3 項，付録 III 参照）．

統計平衡の場合，準平衡分布（27・6）はギブス分布に移る：

$$\rho_0=\exp(-\Phi_0-\sum_m F_m^0 P_m), \tag{27・6 a}$$

ここで，

$$P_0=\int H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=H,\qquad F_0^0=\beta,$$

$$P_1=\int \boldsymbol{p}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\boldsymbol{P},\qquad F_1^0=-\beta\boldsymbol{v},$$

$$P_2=\int n(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=N,\qquad F_2^0=-\beta\left(\mu-\frac{m}{2}v^2\right).$$

式（27・6 a）は単に情報エントロピーの極値に対応するだけでなく，リウヴィル方程式の積分でもある．

熱力学的エントロピーと分布 (27・6) の統計和の対数 (マシュー-プランクの汎関数) は，次の関係式

$$S=\Phi+\sum_m \langle P_m\rangle_q{}^t F_m(t), \qquad \langle\cdots\rangle_q{}^t=\mathrm{tr}(\rho_q\cdots) \tag{27・7}$$

によって結びつけられている．この式は，平衡熱力学のルジャンドル変換を準平衡な場合に一般化したものとみなされる．演算子の規格化条件 (27・6) を変分し，関係式 (27・7) を使うと，

$$\delta\Phi=-\sum_m \langle P_m\rangle_q{}^t\delta F_m(t), \qquad \delta S=\sum_m F_m(t)\delta\langle P_m\rangle_q{}^t \tag{27・8}$$

が得られる．このことから，熱力学的等式

$$\langle P_m\rangle_q{}^t=-\frac{\delta\Phi}{\delta F_m(t)}, \tag{27・9}$$

$$F_m(t)=\frac{\delta S}{\delta\langle P_m\rangle_q{}^t} \tag{27・10}$$

とギブス-ヘルムホルツの関係式

$$S=\Phi-\sum_m F_m(t)\frac{\delta\Phi}{\delta F_m(t)}, \qquad \Phi=S-\sum_m \langle P_m\rangle_q{}^t\frac{\delta S}{\delta\langle P_m\rangle_q{}^t} \tag{27・11}$$

が導かれる． 関係式 (27・7)-(27・11) と平衡な熱力学的等式との相違は， m が連続的な添字であれば，偏微分が汎関数微分に置き換わるだけである．

S と Φ の 2 次汎関数微分と準平衡状態の量子的相関関数との関係は，等式 (27・9) と (27・10) を微分して求められる：

$$\frac{\delta\langle P_m\rangle_q{}^t}{\delta F_n(t)}=-\frac{\delta^2\Phi}{\delta F_m(t)\delta F_n(t)}=\frac{\delta\langle P_n\rangle_q{}^t}{\delta F_m(t)}=-(P_n,\ P_m)^t, \tag{27・12}$$

$$\frac{\delta F_m(t)}{\delta\langle P_n\rangle_q{}^t}=\frac{\delta^2 S}{\delta\langle P_n\rangle_q{}^t\delta\langle P_m\rangle_q{}^t}=\frac{\delta F_n(t)}{\delta\langle P_m\rangle_q{}^t}, \tag{27・13}$$

$$\sum_{m'}\frac{\delta^2\Phi}{\delta F_m(t)\delta F_{m'}(t)}\frac{\delta^2 S}{\delta\langle P_{m'}\rangle_q{}^t\delta\langle P_n\rangle_q{}^t}=-\delta_{mn}. \tag{27・14}$$

ここで，相関関数 $(P_n,\ P_m)^t$ は，

$$(P_n,\ P_m)^t=\int_0^1 \mathrm{d}\tau\langle P_n(\mathrm{e}^{-\tau S(t,0)}P_m\mathrm{e}^{\tau S(t,0)}-\langle P_m\rangle_q{}^t)\rangle_q{}^t \tag{27・15}$$

となる．関係式 (27・14) は，すでに， 6 節で用いられた [(6・24) 参照]．

27・2 情報エントロピーの極値からの非平衡統計演算子の導出[170, 189]

準平衡統計演算子 (27・6) は，ある一定の時刻 t で $\langle P_m\rangle^t$ を与えたときの情報エントロピー (27・1) の極値に対応する． したがって， 演算子 (27・6) は (m が離散的添字

ならば)，与えられた時刻に対する $F_m(t)$ の関数であって，“記憶”効果，すなわち，ρ の過去の時刻 $-\infty<t'\leq 0$ の $F_m(t+t')$ への汎関数依存性は考慮されていない．不可逆過程は，運動論的係数の分散を与えるような遅延によって特徴づけられることがしばしばある．

21-26節で応用した非平衡統計演算子が，時間領域 $-\infty<t'<0$ で，すなわち，与えられた時刻 t だけでなく，過去のすべての時刻に対して

$$\mathrm{tr}(\rho P_m(t'))=\langle P_m\rangle^{t+t'} \tag{27・16}$$

と，規格化保存

$$\mathrm{tr}\,\rho=1 \tag{27・17}$$

とが満たされるという補助的条件の下で，情報エントロピー（27・1）が極値をとるという条件から決まることを示そう．

（27・16）で，$P_m(t')$ はハイゼンベルク表示，すなわち，リウヴィル方程式にしたがって，系の時間的発展を表わす．このように，補助的条件（27・16）は動的性質をもつ．すなわち，系の発展に関する情報を含む．同時に，補助的条件（27・2）は静的性質をもち，すなわち，与えられた時刻での系の状態に関する情報のみを含む．

“記憶”効果をもつこの条件付きの極値は，汎関数の条件なしの極値

$$L(\rho)=-\mathrm{tr}\,(\rho\ln\rho)-(\bar{\Phi}-1)\,\mathrm{tr}\,\rho-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\sum_m G_m(t,\,t')\,\mathrm{tr}\,[\rho P_m(t')] \tag{27・18}$$

に対応する．ここで，$\bar{\Phi}-1$ と $G_m(t,\,t')$ はラグランジュの未定係数である．汎関数(27・18）の極値条件から

$$\delta L(\rho)=-\mathrm{tr}\left\{\left[\ln\rho+\bar{\Phi}+\sum_m\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t' G_m(t,\,t')P_m(t')\right]\delta\rho\right\}=0 \tag{27・19}$$

が導かれる．これより，

$$\rho=\exp\left\{-\bar{\Phi}-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\sum_m G_m(t,\,t')P_m(t')\right\} \tag{27・20}$$

が求められる．

ラグランジュの未定係数は，条件（27・16）と規格化（27・17）から決まる．規格化条件を $G_m(t,\,t')$ に関して変分し，(27・16）を考慮して

$$\frac{\delta\bar{\Phi}}{\delta G_m(t,\,t')}=-\langle P_m(t')\rangle^{t}=-\langle P_m\rangle^{t+t'} \tag{27・21}$$

が得られる．

P_m が運動の積分であれば，$P_m(t')=P_m$，すなわち，統計演算子（27・20）はギブス分

布（27・6 a）に移り，積分

$$\int_{-\infty}^{0} G_m(t,\ t')\mathrm{d}t'$$

は一定の値 $F_m{}^0$ に一致する．このことは，

$$G_m(t,\ t')=F_m{}^0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}\mathrm{e}^{\varepsilon t'}=\varepsilon\mathrm{e}^{\varepsilon t'}F_m{}^0 \qquad (\varepsilon>0)$$

を仮定すると得られる．この性質と関係式（27・21）を考慮して，ラグランジュの未定係数を

$$G_m(t,\ t')=\varepsilon\mathrm{e}^{\varepsilon t'}F_m(t+t') \tag{27・22}$$

の形に書くと便利である．ここで，$F_m(t+t')$ は $\langle P_m\rangle^{t+t'}$ に共役なパラメタである．このとき，統計演算子

$$\rho=\exp\left\{-\bar{\Phi}-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\sum_m F_m(t+t')P_m(t')\right\} \tag{27・23}$$

が得られる．この演算子は，前に得られた非平衡統計演算子（21・10 a），（25・10）と一致する*．パラメタ $\varepsilon>0$ は，平均を計算するさい，熱力学的極限をとった後で極限 $\varepsilon\to 0$ をとる．

このようにして，非平衡統計演算子（27・23）が，時間領域 $-\infty<t_1\leq t$ での過去の任意の時刻で平均値 $\langle P_m\rangle^{t_1}$ を与えたときの，情報エントロピーの極値（最大値）に対応する．

非平衡統計演算子はもっと簡単な形に書ける：

$$\begin{aligned}\rho&=\exp\left[-\bar{\Phi}-\sum_m \overline{P_mF_m(t)}\right],\\ \bar{\Phi}&=\ln\mathrm{tr}\exp\left[-\sum_m \overline{P_mF_m(t)}\right],\end{aligned} \tag{27・24}$$

ここで，ハミルトニアン H での運動に関して演算子の不変（あるいは準不変の）部分を取り出す操作を導入した．この操作はいつもの通り，演算子の上の横線で表わす：

$$\begin{aligned}\overline{P_mF_m(t)}&\equiv\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}P_m(t')F_m(t+t')\\ &=P_mF_m(t)-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}[\dot{P}_m(t')F_m(t+t')+P_m(t')\dot{F}_m(t+t')],\\ P_m(t)&=\mathrm{e}^{itH/\hbar}P_m\mathrm{e}^{-itH/\hbar},\\ \dot{P}_m&=\frac{1}{i\hbar}[P_m,\ H], \qquad \dot{F}_m(t)=\frac{\mathrm{d}F_m(t)}{\mathrm{d}t}.\end{aligned} \tag{27・25}$$

* 分布（27・23）の規格化係数 $Q=\exp\bar{\Phi}$ は，すでに，21，22 節で $Q=\exp\Phi$ で表わした．

最終結果で，系の体積を無限大にした後で，$\varepsilon\to+0$ の極限をとる．演算子 $\overline{P_m F_m(t)}$ は，$\varepsilon\to+0$ のときのリウヴィル方程式を満たす：

$$\frac{\partial}{\partial t}\overline{(P_m F_m(t))}+\frac{1}{i\hbar}[\overline{(P_m F_m(t))}, H]$$
$$=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}[\dot{P}_m(t')F_m(t+t')+P_m(t')\dot{F}_m(t+t')]. \qquad (27\cdot 26)$$

したがって，(27・25) はハミルトニアン H での発展に関する積 $P_m F_m(t)$ の不変部分（あるいは準不変部分）とよばれる．(27・25) はこのように，$\varepsilon\to+0$ のとき，運動方程式の積分である．この極限で (27・25) の演算子から組み立てられる統計演算子(27・24) も明らかにリウヴィル方程式の積分となる．振動項をならして不変部分を取り出す操作は，シュレーディンガー方程式の先進解を消去する境界条件を置いた散乱の形式的理論で用いられる[84]（付録 I 参照）；また，この操作は非平衡統計演算子 (27・23) が，リウヴィル方程式の遅延解となるようにラグランジュの未定係数 (27・22) を選ぶために用いられる．

非平衡統計演算子のパラメタ $F_m(t)$ は，$F_m(t)$ と $\langle P_m\rangle^t$ が熱力学的に共役なパラメタであるように選ばれる．そのことは，$F_m(t)$ に

$$\langle P_m\rangle^t=\langle P_m\rangle_q^t \qquad (27\cdot 27)$$

の条件をおくと達成される．ここで，

$$\langle P_m\rangle_q^t=\mathrm{tr}(\rho_q P_m)=\mathrm{tr}(\mathrm{e}^{-S(t,0)}P_m).$$

そのとき実際に，

$$\frac{\delta\Phi}{\delta F_m(t)}=-\langle P_m\rangle_q^t=-\langle P_m\rangle^t \qquad (27\cdot 28)$$

で，したがって，

$$\delta\Phi=-\sum_m\langle P_m\rangle^t\delta F_m(t) \qquad (27\cdot 29)$$

となる．定義より，エントロピーは

$$S=-\mathrm{tr}(\rho_q\ln\rho_q)=\Phi+\sum_m\langle P_m\rangle^t F_m(t) \qquad (27\cdot 30)$$

に等しい．このことから，(27・29) を考慮すると準平衡分布 (27・10) の場合と同様な熱力学的等式

$$\delta S=\sum_m F_m(t)\delta\langle P_m\rangle^t, \qquad (27\cdot 31)$$

$$F_m(t)=\frac{\delta S}{\delta\langle P_m\rangle^t} \qquad (27\cdot 31\,\mathrm{a})$$

が導かれる.

27・3　非平衡統計演算子と準平衡統計演算子の関係[184)]

非平衡統計演算子（27・24）は，準平衡統計演算子（27・6）と密接に関係している．すなわち，演算子（27・6）の対数項から準不変部分を取り出すと，演算子（27・24）は準平衡統計演算子から組み立てられる：

$$\rho=\exp(\overline{\ln\rho_q})=\exp\left[\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\mathrm{e}^{it'H/\hbar}\ln\rho_q(t+t')\mathrm{e}^{-it'H/\hbar}\right]$$
$$=\exp[-\overline{S(t,0)}]. \tag{27・32}$$

あるいは，次のようになる：

$$\rho=\exp\left[-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}S(t+t',t')\right]$$
$$=\exp\left[-S(t,0)+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\dot{S}(t+t',t')\right], \tag{27・32 a}$$

ここで，

$$S(t,0)=\Phi+\sum_m P_mF_m(t) \tag{27・33}$$

は**エントロピー演算子**であり，

$$\dot{S}(t,0)=\frac{\partial S(t,0)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[S(t,0),H],$$
$$\dot{S}(t,t')=\mathrm{e}^{it'H/\hbar}\dot{S}(t,0)\mathrm{e}^{-it'H/\hbar} \tag{27・34}$$

は**エントロピーの生成の演算子**である.

$\rho_q(t+t')$ の変数 $t+t'$ は，パラメタ $F_m(t+t')$ を通して時間に依存することを意味する．$S(t+t',t')$ のはじめの変数 $t+t'$ はパラメタを通して時間に依存し，次の変数 t' は演算子 $P_m(t')$ のハイゼンベルク表示を通して時間に依存することを示している.

規格化条件（27・6）から，（27・32）も規格化されるものとする．もし $F_m(t)$ の関数に条件（27・27）を課すならば，関係式（27・32）によって，準平衡統計演算子（27・6）と非平衡統計演算子（27・24）の規格化因子の対数の関係が次のように決められる：

$$\bar{\Phi}=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\Phi(t+t')=\Phi(t)-\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\dot{\Phi}(t+t'). \tag{27・35}$$

関数 $F_m(t+t')$ に関する（27・35）の左辺と右辺の変分は，それぞれ，

$$\delta\bar{\Phi}=-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\sum_m\langle P_m(t')\rangle^t\delta F_m(t+t'), \tag{27・36}$$

$$\varepsilon\delta\int_{-\infty}^{0}dt'e^{\varepsilon t'}\Phi(t+t')=-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}dt'e^{\varepsilon t'}\sum_m\langle P_m\rangle_q^{t+t'}\delta F_m(t+t') \qquad (27\cdot 36\,a)$$

に等しい．等式（27・27）によって，これらの二つの変分は一致する．それだけでなく，統計平衡分布（27・6 a）に対応するように，すなわち，関数 $F_m(t)$ を具体的に $F_m(t)=F_m^0$ と選ぶと，

$$\rho=\rho_q=\rho_0, \qquad \bar{\Phi}=\Phi=\Phi_0$$

となる．これで関係式（27・35）が証明された．

エントロピーの生成の演算子（27・34）は，

$$\begin{aligned}\dot{S}(t,\,0)&=\sum_m[\dot{P}_mF_m(t)+P_m\dot{F}_m(t)]+\dot{\Phi}\\&=\sum_m[\dot{P}_mF_m(t)+(P_m-\langle P_m\rangle^t)\dot{F}_m(t)]\end{aligned} \qquad (27\cdot 37)$$

の形にも書くことができる．

このとき，エントロピーの生成の平均 $\dot{S}$ は次の形に書ける：

$$\dot{S}=\langle\dot{S}(t,\,0)\rangle^t=\sum_m\langle\dot{P}_m\rangle^tF_m(t). \qquad (27\cdot 38)$$

（27・38）から，$F_m(t)$ の値は熱力学的な力の役割を，そして，$\langle\dot{P}_m\rangle^t$ はそれと共役な流れの役割を演ずることがわかる．すでに，22・3 項で確かめたように，エントロピーの生成が正であることは運動の積分（27・25）の遅延解を選ぶことに関係する．

準平衡状態では，

$$\langle\dot{S}(t,\,0)\rangle_q=\sum_m\langle\dot{P}_m\rangle_qF_m(t)=\mathrm{tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}[S(t,\,0),\,H]e^{-S(t,0)}\right\}=0, \qquad (27\cdot 38\,a)$$

ここで，対角和記号の中で演算子が循環的に置換できることを用いた．したがって，エントロピーの生成の演算子（27・37）は次のように書くことができる：

$$\dot{S}(t,\,0)=\Delta\sum_m[\dot{P}_mF_m(t)+P_m\dot{F}_m(t)], \qquad (27\cdot 37\,a)$$

ただし，

$$\Delta\dot{P}_m=\dot{P}_m-\langle\dot{P}_m\rangle_q, \qquad \Delta P_m=P_m-\langle P_m\rangle_q$$

である．

非平衡統計演算子（27・32）が，$\varepsilon\to 0$ のときのリウヴィル方程式の積分であることは容易に確かめられる．実際に，

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\rho,\,H]$$

$$=-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}dt'e^{\varepsilon t'}\int_0^1 d\tau e^{-\tau\overline{S(t,0)}}\sum_m[(\dot{P}_m(t')-\langle\dot{P}_m(t')\rangle^t)F_m(t+t')$$

$$+(P_m(t')-\langle P_m(t')\rangle^t)\dot{F}_m(t+t')]\,\mathrm{e}^{\tau\overline{S(t,0)}}\rho, \qquad (27\cdot39)$$

ここで，系の体積 V を無限大にした後で $\varepsilon\to+0$ とする．極限の計算をこの順序にしたとき，次の関係式

$$\lim_{\varepsilon\to0,\,V\to\infty}\langle P_m(t')\rangle^t=\langle P_m\rangle^{t+t'},$$
$$\lim_{\varepsilon\to0,\,V\to\infty}\langle \dot{P}_m(t')\rangle^t=\langle \dot{P}_m\rangle^{t+t'} \qquad (27\cdot40)$$

が成り立つ[186]．

演算子 ρ が正確にリウヴィル方程式を満たすことは本質的には必要でなく，任意の演算子に対して（27・40）の性質が満たされれば十分である．

運動の準積分（27・25）を導入することは，"準平均" に関する Bogolyubov の考え方[171,172]と関連して，リウヴィル方程式に無限小の力を導入したものとみなせる．そして，平均を計算するとき，系の体積を無限大にした後でその力をゼロにとることと同じである（付録Ⅲと文献 186，187 参照）．

27・4 一般的な輸送方程式[56,170]

非平衡統計力学において非平衡状態の時間的発展を記述するためには，熱力学的等式のほかに力学量の平均値の運動方程式，すなわち，一般的な輸送方程式（あるいは，一般的な運動論的方程式）を知ることが必要である．このような方程式については，すでに 25 節で運動論的領域に対し，また，21–24 節で流体力学的領域に対して考察した．

平均値 $\langle P_m\rangle^t$，あるいは，それらの平均値と関係する関数 $F_m(t)$ の時間的発展を表わす一般的な輸送方程式は，非平衡分布（27・24）に関して演算子 P_m の運動方程式を平均化することによって得られる．それに加えて，条件（27・27）を考慮すると，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle P_m\rangle^t=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle P_m\rangle_q{}^t=\sum_{m'}\frac{\delta\langle P_m\rangle_q{}^t}{\delta F_{m'}(t)}\dot{F}_{m'}(t)=\langle\dot{P}_m\rangle^t=\frac{1}{i\hbar}\langle[P_m,\,H]\rangle^t \qquad (27\cdot41)$$

が与えられる．これらの方程式を一般的な輸送方程式とよび，この概念に，不可逆過程理論の可能な限りのすべてのバランス方程式，たとえばいろいろな粒子と準粒子の運動論的方程式（25，26 節），エネルギー，粒子数，および，運動量のバランス方程式（22 節），緩和方程式などを含めて考える．小さいパラメタが存在するとき，式（27・41）の右辺は，その小さいパラメタのべきで級数展開することができる．それから一般に，$F_m(t)$ あるいは $\langle P_m\rangle^t$ の積分方程式が導かれる．流体力学方程式を得るためには，小さいパラメタとして熱力学的パラメタの勾配をとり（22 節），緩和方程式を得るためには熱力学的パラメ

タの差をとり（23節），また運動論的方程式を得るためには小さいパラメタとして粒子間，あるいは準粒子間の相互作用をとる（25節）.

この項を終るにあたって，ハミルトニアンが

$$H=H_0+V \tag{27・42}$$

の形をもつ特殊な場合に対して，一般的な輸送方程式を求めよう．ただし，Vは小さい摂動とする．この場合については，すでに，文献56にしたがって25節で考察した．エントロピーの生成の演算子（27・34）を用いるのが有効であることを示すため，また一般的な輸送方程式（27・41）を具体的な形に書くために，もう一度この例にもどって考える．

25節の場合と同様，演算子 P_m の運動方程式は

$$\dot{P}_m=\frac{1}{i\hbar}[P_m, H_0+V]=-\frac{1}{i\hbar}\sum_n \alpha_{mn}P_n+\dot{P}_{m(V)} \tag{27・43}$$

の形をもつと仮定する．ここで，α_{mn} は交換関係（25・6）によって定義される c 数の行列である：

$$\dot{P}_{m(V)}=\frac{1}{i\hbar}[P_m, V]. \tag{27・44}$$

この場合，エントロピーの生成の演算子（27・37）は，（25・22）を考慮すると次のように書くことができる：

$$\begin{aligned}\dot{S}(t, 0)=\Delta\sum_m\Bigg\{&\dot{P}_{m(V)}F_m(t)+\sum_l P_m\frac{\delta F_m(t)}{\delta\langle P_l\rangle^t}\langle\dot{P}_{l(V)}\rangle^t\\&+\left(\frac{i}{\hbar}\sum_l\alpha_{ml}F_m(t)P_l+\frac{i}{\hbar}\sum_{ll'}P_m\frac{\delta F_l(t)}{\delta\langle P_m\rangle^t}\alpha_{ll'}\langle P_{l'}\rangle^t\right)\Bigg\}.\end{aligned} \tag{27・45}$$

演算子 $\dot{S}(t, 0)$ の V のべき展開は，（27・45）の丸括弧の中の項の和が恒等式(25・23)によって恒等的にゼロに等しいので，V に関し1次の項から始まる．したがって，次のようになる：

$$\dot{S}(t, 0)=\Delta\sum_m\left\{\dot{P}_{m(V)}F_m(t)+\sum_l P_m\frac{\delta F_m(t)}{\delta\langle P_l\rangle^t}\langle\dot{P}_{l(V)}\rangle^t\right\}. \tag{27・46}$$

このように，非平衡統計演算子（27・32 a）の表式の指数関数の中の積分項は小さく，ρ をそのべきで展開することができる：

$$\begin{aligned}\rho&=\exp[-\overline{S(t, 0)}]\\&=\left[1+\int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'}\int_0^1 d\tau e^{-\tau S(t,0)}\dot{S}(t+t', t')e^{\tau S(t,0)}+\cdots\right]e^{-S(t,0)}.\end{aligned} \tag{27・47}$$

こうして，一般的な輸送方程式（27・41）の右辺の具体的な表式を，V に関する2次の項までの精度で得ることができる：

$$\langle \dot{P}_m \rangle^t = \frac{i}{\hbar} \sum_n \alpha_{mn} \langle P_n \rangle^t + \langle \dot{P}_{m(V)} \rangle_q{}^t$$
$$+ \int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{\varepsilon t'} \sum_n (\dot{P}_{m(V)}, \dot{P}_{n(V)}(t'))^t F_n(t+t')$$
$$+ \int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{\varepsilon t'} \sum_{n,l} (P_{m(V)}, P_n(t'))^t \frac{\delta F_n(t+t')}{\delta \langle P_l \rangle^{t+t'}} \langle \dot{P}_{l(V)} \rangle_q{}^{t+t'} + \cdots, \qquad (27 \cdot 48)$$

ここで，括弧 $(\cdots, \cdots)^t$ は相関関数（27・15）を表わす．

$\langle \dot{P}_{n(V)} \rangle_q{}^t = 0$ という重要な特殊な場合には，一般的な輸送方程式（27・48）は，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle P_m \rangle = -\sum_n (P_m, P_n)^t \dot{F}_n(t)$$
$$= \sum_n \left[\frac{i}{\hbar} \alpha_{mn} \langle P_n \rangle^t + \int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{\varepsilon t'} (\dot{P}_{m(V)}, \dot{P}_{n(V)}(t'))^t F_n(t+t') \right] \qquad (27 \cdot 49)$$

となる．式（27・49）の右辺には，準平衡状態で計算された流れの時間相関関数が入っている．それらの関数は，運動論的方程式の衝突演算子，あるいは，運動論的係数を定義する．

（27・47）の型の展開式によって，エントロピーの生成を次のような簡単な形に近似的に書くことができる：

$$\dot{S} = \int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{\varepsilon t'} (\dot{S}(t, 0), \dot{S}(t+t', t'))^t. \qquad (27 \cdot 50)$$

こうして，エントロピーの生成は，エントロピーの生成の演算子の相関関数によって決まる．

27・5 一般的な輸送方程式と プリゴージン-グランスドルフの巨視的系の発展法則[170]

準平衡系でエントロピーの最大を要請するとどのような条件に導かれるかを考察し，文献 170 にしたがってその条件が Prigogine, Glansdorff[173,174] によって確立された巨視的系の発展の法則を与え，運動論的係数が一定という特殊な場合には，エントロピーの生成が最小というプリゴージンの定理[175,27] に帰着することを示す（文献 227 参照）．

汎関数 S [（27・38）参照] と Φ の時間微分について考察する：

$$\dot{\Phi} = -\sum_m \langle P_m \rangle^t \dot{F}_m(t). \qquad (27 \cdot 51)$$

また，

$$\ddot{S} = \sum_m [\langle \dot{P}_m \rangle^t \dot{F}_m(t) + \langle \ddot{P}_m \rangle^t F_m(t)], \qquad (27 \cdot 52)$$

$$\ddot{\Phi}=-\sum_m[\langle\dot{P}_m\rangle^t\dot{F}_m(t)+\langle P_m\rangle^t\ddot{F}_m(t)] \qquad (27\cdot53)$$

が得られる．

式 (27・52)，(27・53) の右辺の第1項は，(27・49)，(27・9)，(27・10)，(27・12) を使うと，それぞれ，次の形に導かれる：

$$\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t}=\sum_m\langle\dot{P}_m\rangle^t\dot{F}_m(t)=-\sum_{m,n}\frac{\delta^2\Phi}{\delta F_m(t)\delta F_n(t)}\dot{F}_m(t)\dot{F}_n(t)$$

$$=-\sum_{m,n}(P_m,P_n)^t\dot{F}_m(t)\dot{F}_n(t), \qquad (27\cdot54)$$

$$\frac{\mathrm{d}_P\dot{\Phi}}{\mathrm{d}t}=-\sum_{m,n}\frac{\delta^2S}{\delta\langle P_m\rangle^t\delta\langle P_n\rangle^t}\langle\dot{P}_m\rangle^t\langle\dot{P}_n\rangle^t=-\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t}. \qquad (27\cdot55)$$

これらは，熱力学的な力の変化によってひき起こされるエントロピーの生成の変化速度と，$\langle P_m\rangle^t$ の変化によってひき起こされる Φ の変化速度の意味をもっている．

準平衡状態でのエントロピー最大の条件は，2次形式 δ^2S が負であることを示す．すなわち，

$$\sum_{m,n}\frac{\delta^2S}{\delta\langle P_m\rangle^t\delta\langle P_n\rangle^t}\delta\langle P_m\rangle^t\delta\langle P_n\rangle^t<0. \qquad (27\cdot56)$$

したがって，(27・55)，(27・54) を考慮すると

$$\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t}<0, \qquad \frac{\mathrm{d}_P\dot{\Phi}}{\mathrm{d}t}>0 \qquad (27\cdot57)$$

が導かれる．

関係式 (27・57) のうち，第1式は巨視的な系の発展の一般的な法則の内容[173,174]（グランスドルフ-プリゴージンの定理）を表わしている．すなわち，現実の不可逆過程では，エントロピー生成の減少が起こることが結論づけられる．

関係式 (27・57) の第2式は，発展の一般的な法則のもう一つの定式化である．これによると，現実の不可逆過程で $\dot{\Phi}$ が増大する．この定理は文献 170 で確立された．

熱力学的な力に関して線形の近似では，一般的な輸送方程式は次の関係式

$$\ddot{S}\equiv\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}_P\dot{S}}{\mathrm{d}t}=2\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t}<0, \qquad (27\cdot58)$$

$$\ddot{\Phi}=\frac{\mathrm{d}_P\dot{\Phi}}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}_F\dot{\Phi}}{\mathrm{d}t}=2\frac{\mathrm{d}_P\dot{\Phi}}{\mathrm{d}t}>0 \qquad (27\cdot59)$$

を満たすこと，言い換えれば，これらの過程はエントロピーの生成の減少，および汎関数 Φ の時間的変化速度の増大を伴うことを示そう．

式 (27・58) は，エントロピーの生成が最小というプリゴージンの定理である[175,27]．

汎関数 $\dot{\Phi}$ の最大に関する定理 (27・59) は文献 170 で証明されている.

【証明】 熱力学的な力 $F_m(t)$ の平衡値 $F_m{}^0$ からのかたより

$$\Delta F_m = F_m(t) - F_m{}^0 \tag{27・60}$$

は小さく, ΔF_m と ΔP_m の間の関係

$$\Delta P_m = \langle P_m \rangle^t - \langle P_m \rangle_0 \tag{27・61}$$

は線形とみなされると仮定する. すなわち,

$$\Delta\langle P_m\rangle = -\sum_n \frac{\delta^2 \Phi_0}{\delta F_m(t)\delta F_n(t)} \Delta F_n, \tag{27・62}$$

$$\Delta F_m = \sum_n \frac{\delta^2 S_0}{\delta\langle P_m\rangle^t \delta\langle P_n\rangle^t} \Delta\langle P_n\rangle. \tag{27・63}$$

量 S_0 と Φ_0 の添字 0 は, 汎関数微分を行なった後で $F_m(t)=F_m{}^0$ と置かねばならないことを示す. $\langle P_m\rangle_0$ は, 平衡状態に関する平均を示している.

さらに,

$$\sum_m \dot{P}_m F_m{}^0 = 0, \qquad \sum_m \langle \dot{P}_m \rangle^t F_m{}^0 = 0 \tag{27・64}$$

が成り立つことは明らかである. ここでは $H=\sum_m P_m F_m{}^0$ とおいた. 平衡度が弱い状態に対しては, 流れと熱力学的な力との線形関係が存在する:

$$\langle \dot{P}_m \rangle^t = \sum_n L^F_{mn} \Delta F_n, \tag{27・65}$$

ここで, L^F_{mn} は運動論的係数である. これから, エントロピーの生成 (27・38) は,

$$\dot{S} = \sum_m F_m \langle \dot{P}_m \rangle^t = \sum_{m,n} L^F_{mn} \Delta F_m \Delta F_n \tag{27・66}$$

に等しいことが導かれる:

熱力学的な力の $\dot{F}_m$ と増加量 $\Delta\langle P_n\rangle$ の変化速度に対して, 線形関係

$$\dot{F}_m = \sum_n L^P_{mn} \Delta\langle P_n\rangle \tag{27・67}$$

が成り立つ. ここで, L^P_{mn} は L^F_{mn} と次の関係式

$$\begin{aligned} L^P_{mn} &= \sum_{m',n'} \frac{\delta^2 S_0}{\delta\langle P_m\rangle^t \delta\langle P_{m'}\rangle^t} L^F_{m'n'} \frac{\delta^2 S_0}{\delta\langle P_{n'}\rangle^t \delta\langle P_n\rangle^t}, \\ L^F_{mn} &= \sum_{m',n'} \frac{\delta^2 \Phi_0}{\delta F_m(t)\delta F_{m'}(t)} L^P_{m'n'} \frac{\delta^2 \Phi_0}{\delta F_{n'}(t)\delta F_n(t)} \end{aligned} \tag{27・68}$$

を満たし, オンサガーの相反関係

$$L^F_{nm} = L^F_{nm}, \qquad L^P_{mn} = L^P_{nm} \tag{27・69}$$

を満たす運動論的係数である.

式 (27・65), (27・69) を使うと,

$$\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t}=\sum_m \dot{F}_m(t)\langle\dot{P}_m\rangle^t=\sum_{m,n} L^F_{mn}\varDelta\dot{F}_m\varDelta F_n,$$
$$\frac{\mathrm{d}_P\dot{S}}{\mathrm{d}t}=\sum_m F_m(t)\langle\ddot{P}_m\rangle^t=\sum_{m,n} L^F_{mn}\varDelta F_m\varDelta\dot{F}_n=\frac{\mathrm{d}_F\dot{S}}{\mathrm{d}t} \tag{27・70}$$

が得られる．これらの式から，公式（27・57）と不等式（27・58）の第１式が証明される．同様にして，(27・63)，(27・69）を使って

$$\frac{\mathrm{d}_P\dot{\varPhi}}{\mathrm{d}t}=-\sum_m \langle\dot{P}_m\rangle^t\dot{F}_m(t)=-\sum_{m,n} L^P_{mn}\varDelta\langle\dot{P}_m\rangle\varDelta\langle P_n\rangle,$$
$$\frac{\mathrm{d}_F\dot{\varPhi}}{\mathrm{d}t}=-\sum_m \langle P_m\rangle^t\ddot{F}_m(t)=-\sum_{m,n} L^P_{mn}\varDelta\langle P_m\rangle\varDelta\langle\dot{P}_n\rangle=-\frac{\mathrm{d}_P\dot{\varPhi}}{\mathrm{d}t} \tag{27・71}$$

が得られる．これらの式から，（27・57）とともに不等式（27・58）の第２式が証明される．

このように，一般的な輸送方程式は，非平衡の現象論的熱力学の発展法則を満たす．

付　　録

I. 量子力学における散乱の形式的理論

散乱の形式的理論は多くの単行本や教科書[1-3]で論じられているが，極限操作―すなわち，系の大きさ L を先に無限大にした後で，相互作用を入れた特徴を表わすパラメタをゼロにする―がいかに行なわれているかという非常に重要な問題が，簡潔明快に説明されているとはいえない．これらの極限操作がどの順序で行なわれるかに結果が依存するということは，きわめて重要である．この問題は Gell-Mann と Goldberger の論文[4]で完全に解かれている．そして，極限操作の順序に関する問題は非平衡統計力学でも重要なので（21 節参照），文献 4 の論文の内容を簡単に紹介する．

散乱を量子力学的に記述するとき，衝突粒子の全ハミルトニアン H は，K と V の二つの部分に分けられる．ただし，K は自由粒子のハミルトニアン，V は粒子間の相互作用である．粒子を遠ざけると，V は十分速く 0 に向かうと仮定する．ある自由状態から別の自由状態への単位時間あたりの遷移確率を求めよう．

系全体はシュレーディンガー方程式によって表わされる：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}=(K+V)\Psi(t). \tag{I・1}$$

この問題の重要な特徴は，散乱過程が相互作用のない状態と状態の間で起こるにもかかわらず，相互作用 V が任意の時刻に存在することである．

相互作用がないとき，シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}=K\Phi(t) \tag{I・2}$$

の形をとり，その定常解は

$$\Phi_i(t)=\Phi_i e^{-iE_i t/\hbar} \tag{I・3}$$

で表わされる．

相互作用 V によってひき起こされる状態 Φ_j から状態 Φ_i への散乱の微分有効断面積を計算しなければならない．初期状態 Φ_j を，実際の系の真の状態 Ψ_j を特徴づけるのに用いる．$\Psi_j(t)$ がわかると，系が時刻 t の間に終状態 Φ_i の中の一つの状態へ遷移する確率の増加の割合を求めることができる．

次に，散乱の境界条件を，いかに正しくシュレーディンガー方程式（I・1）に定式化するかを考える．時刻 $t=0$ で散乱過程を観察するものとする．（エネルギーと流れの方向を決めたうえで）$t<0$ に対して，すなわち，遷移の起こる時刻 $t=0$ までに量子力学的状態 Ψ_j を準備するための物理的手順をまず数学的に定式化する必要がある．

簡単に，衝突以前の遠く離れた過去のある時刻 $t=T$ で，波動関数 Ψ_j が自由な状態の波動関数に等しいと仮定する．すなわち，

$$\Psi_j(t)=\mathrm{e}^{-iH(t-T)/\hbar}\Phi_j(T), \qquad H=K+V,$$

とすると，この境界条件は，相互作用 V を $t=T$ で“瞬間的”に入れるという非物理的な側面をもっている．実際に相互作用は漸次入れられていくので，このような境界条件は不便である．

別の方法で，すなわち入射波を過去のある時間区間 τ の間の平均

$$\frac{1}{\tau}\int_{-\tau}^{0}\mathrm{e}^{-iH(t-T)/\hbar}\Phi_j(T)\mathrm{d}T$$

として表わし，τ を計算の終りに無限大にする方法で境界条件を置くこともできる．これは，時間的にならすことを意味している．この境界条件でも決定的な式を得るには不十分で，その意味を明らかにするためには補足的な手順を必要とする．

最も優れた境界条件は，$t<0$ で波動関数 Ψ_j を

$$\Psi_j^{(\varepsilon)}(t)=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon T}\mathrm{e}^{-iH(t-T)/\hbar}\Phi_j(T)\mathrm{d}T \qquad \text{(I・4)}$$

に等しいと置くことである．ここでは計算の終りに $\varepsilon\to+0$ とする．ここでも

$$\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon T}\mathrm{d}T=1$$

なので時間的にならしているが，因子 $\mathrm{e}^{\varepsilon T}$ は過去を見分けているので，（I・4）の平均は“因果的”性質をもっている．

極限 $\varepsilon\to0$ のほかに，もう一つの極限 $L\to\infty$（関数 Φ_i は大きな体積 L^3 で 1 に規格化される）をとる必要があるので，慎重でなければならない．相互作用を入れていく時間 τ は ε^{-1} の大きさのオーダーであり，波束が長さ L にわたって伝わる時間，すなわち，L/v より大きくはなりえない．（ただし，v は群速度である．）すなわち，

$$\varepsilon^{-1} \ll L/v.$$

したがって，$L^{-3} \to 0$，$\varepsilon^{-1} \to \infty$ のとき，$\varepsilon^{-1}L^{-3}$ は0になる．このことは，はじめに極限 $L^3 \to \infty$ をとり，その後で $\varepsilon \to 0$ を行なうべきであることを示唆している．

極限 $L \to \infty$，$\varepsilon \to 0$ に対する上述の規則と条件（I・4）とによって，シュレーディンガー方程式の正しい遅延解を選べることが保証される．実際に，$\varepsilon^{-1} < L/v$ のとき，系の境界で反射される波，すなわち，入射波は，その波の時間的広がり ε^{-1} が長さ L を波が伝播するのに要する時間より短いために除外される．ゾンマーフェルトの条件と比べて境界条件（I・4）が便利な理由は，散乱波を詳細に解析しなくても，因果性の条件が自動的に与えられることである．境界条件（I・4）は，波束の方法[5]に根拠を与える．（I・4）と類似な境界条件は，本文の21節でリウヴィル方程式に応用された．その条件の意味も，遅延解を選ぶことに基づくことは明らかである（付録Ⅲ参照）．

次に，状態間の量子的遷移確率を時間の関数として計算する．波動関数 $\Psi_j(t)$ で表わされる系が，時刻 t に状態 Φ_i に遷移する確率は，量子力学の基本法則にしたがって，

$$w_{ij}(t) = |f_{ij}(t)|^2 N_j^{-1} \tag{I・5}$$

となる．ここで，

$$f_{ij}(t) = (\Phi_i^*(t)\Psi_j(t)) \tag{I・5 a}$$

は遷移確率の振幅を表わし，

$$N_j = (\Psi_j^*(t)\Psi_j(t)) \tag{I・5 b}$$

は，ハミルトニアンのエルミート性から，時間に依存しない規格化定数である．

式（I・4）は，（I・3）を考慮すると

$$\Psi_j(t) = \mathrm{e}^{-iHt/\hbar}\varepsilon \int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{\varepsilon T} \mathrm{e}^{i(H-E_j)T/\hbar} \Phi_j \mathrm{d}T \tag{I・6}$$

の形に書ける．あるいは，T に関して積分したあとで

$$\Psi_j(t) = \mathrm{e}^{-iHt/\hbar} \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (i/\hbar)(H-E_j)} \Phi_j \tag{I・7}$$

の形に書ける．

関数 Φ_j は，方程式

$$(H-E_j)\Phi_j = V\Phi_j \tag{I・8}$$

を満たす．したがって，方程式（I・7）は $t=0$ に対して

$$\Psi_j(0) = \Phi_j + \frac{1}{(E_j - H) + i\varepsilon\hbar} V\Phi_j \tag{I・9}$$

の形に書ける．$\Psi_j(0)$ に対する具体的な式（I・9）のかわりに，等価な方程式

$$\Psi_j(0)=\Phi_j+\frac{1}{(E_j-K)+i\varepsilon\hbar}V\Psi_j(0) \tag{I・10}$$

を書くことができる．この式はリップマン-シュヴィンガー方程式とよばれる．式(I・10)を逐次近似すると，V のべき級数展開が与えられる．因子

$$G^+(E_j)=\lim_{\varepsilon\to+0}\frac{1}{(E_j-K)+i\varepsilon\hbar}$$

は，遅延グリーン関数の意味をもっている．

(I・10) を使うと，遷移振幅に対して，次式

$$f_{ij}(0)=\delta_{ij}+\frac{1}{(E_j-E_i)+i\varepsilon\hbar}R_{ij}(\varepsilon) \tag{I・11}$$

が得られる．ここで，

$$R_{ij}(\varepsilon)=(\Phi_i{}^*V\Psi_j(0)) \tag{I・12}$$

は反応行列である．方程式 (I・11) は $E_i=E_j$，かつ，$\varepsilon\to0$ のとき，f_{ij} の特異性の存在を明らかに示すので便利である．

演算子 $R_{ij}(\varepsilon)$ は，極限をとった後のエネルギーの滑らかな関数で，すべての特異性が因子

$$\frac{1}{(E_j-E_i)+i\varepsilon\hbar}$$

に含まれる．

しかし，$R_{ij}(\varepsilon)$ は Φ_i を L^3 の体積で1に規格化した結果 L^{-3} に比例するので，極限 $L^3\to\infty$ をとる操作はもはや $R_{ij}(\varepsilon)$ に適用できない．したがって，次の演算子

$$\lim_{\substack{L\to\infty\\ \varepsilon\to+0}} R_{ij}(\varepsilon)L^3=\mathfrak{R}_{ij} \tag{I・13}$$

を導入した方が便利である．この演算子は $E_i=E_j$ で，特異性をもたない．

$t=0$ のとき，f_{ij} の微分を計算するために，(I・5 a) を

$$f_{ij}(t)=(\Phi_i{}^*e^{i(E_i-H)t/\hbar}\Psi_j(0)) \tag{I・14}$$

の形に書く．このことから

$$\dot{f}_{ij}(0)=\frac{i}{\hbar}(\Phi_i{}^*(E_i-H)\Psi_j(0)) \tag{I・15}$$

か，あるいは，(I・8) を使って

$$\dot{f}_{ij}(0)=-\frac{i}{\hbar}(\Phi_i{}^*V\Psi_j(0))=-\frac{i}{\hbar}R_{ij}(\varepsilon) \tag{I・15 a}$$

が導かれる．この関係式は，R_{ij} を反応行列とよぶことが正しいことを裏付けている．というのは，反応行列は f_{ij} の遷移振幅の変化速度に比例するからである．

(I・11) と (I・15 a) から，遷移振幅係数の変化速度の式が導かれる：

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|f_{ij}(t)|^2\right]_{t=0}=\frac{1}{\hbar}2\,\delta_{ij}\,\mathrm{Im}\,R_{jj}+\frac{2\varepsilon}{(E_j-E_i)^2+\varepsilon^2\hbar^2}|R_{ij}(\varepsilon)|^2. \qquad (\mathrm{I}\cdot 16)$$

あと，規格化定数 N_j を計算しなければならない．(I・5 a) を使うと，関数系 Φ_j の完全性の条件から

$$\sum_i |f_{ij}|^2=N_j \qquad (\mathrm{I}\cdot 17)$$

が導かれる．規格化定数 N_j が時間に依存しないことを考慮すると，(I・16) と (I・17) から次式が導かれる：

$$\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}R_{jj}(\varepsilon)+\sum_i\frac{2\varepsilon}{(E_j-E_i)^2+\varepsilon^2\hbar^2}|R_{ij}(\varepsilon)|^2=0. \qquad (\mathrm{I}\cdot 18)$$

(I・17)，(I・11) から，N_j に対して，式

$$N_j=1+\frac{2}{\varepsilon\hbar}\mathrm{Im}R_{jj}(\varepsilon)+\sum_i\frac{1}{(E_j-E_i)^2+\varepsilon^2\hbar^2}|R_{ij}(\varepsilon)|^2 \qquad (\mathrm{I}\cdot 19)$$

が得られ，あるいは，(I・18) を考慮して

$$N_j=1+\frac{1}{\varepsilon\hbar}\mathrm{Im}\,R_{jj}(\varepsilon) \qquad (\mathrm{I}\cdot 19\,\mathrm{a})$$

が得られる．R_{jj} が L^{-3} のオーダーをもつことに注意すると，二重の極限をとるとき N_j が 1 に向かうことがわかる．

遷移 $j\to i$ $(i\neq j)$ の有効微分断面積は，流れ vL^{-3} で除された単位時間あたりの遷移確率 (I・16) に等しい．ただし，v は衝突系の相対的速度である．したがって，(I・16) から

$$\sigma_{ij}=\lim_{\varepsilon\to+0}\lim_{L\to\infty}\frac{2\varepsilon}{(E_j-E_i)^2+\varepsilon^2\hbar^2}|R_{ij}(\varepsilon)|^2L^3v^{-1} \qquad (\mathrm{I}\cdot 20)$$

が導かれる．因子

$$\frac{2\varepsilon}{(E_j-E_i)^2+\varepsilon^2\hbar^2}$$

は，極限 $\varepsilon\to 0$ をとると，$2\pi\delta(E_j-E_i)/\hbar$ になる．終状態 j は連続スペクトルに在り，したがって，遷移は与えられた状態 i にはなく，終状態の小さい区間で観測される．それゆえに，(I・20) は終状態の小さい区間に関して平均しなければならない．この操作は統計力学の “粗視化” に対応する．この平均で，$\delta(E_j-E_i)$ は取り除かれ，そのかわりに $\rho(E_j)L^3$，すなわち，エネルギー E_j での単位エネルギー区間あたりの，体積 V の運動量空間の状態密度が現われる．最終的には，

$$\sigma_{ij}=2\pi|\mathfrak{R}_{ij}|^2\rho(E_j)v^{-1} \tag{I・21}$$

となる．ここで，σ_{ij} は終状態の小さい範囲の連続的集合についてふつうには立体角微小要素について計算されたことになる．

これまで $j\neq i$，すなわち，初期状態は，終状態と一致しないことを仮定してきた．ただ一つの状態がここに求めた遷移確率に影響しないことは明らかだが，w_{jj} の時間的変化は初期準位を占める確率の変化を計算するためには重要である．

$i=j$ のとき，式（I・16）から次式が導かれる：

$$N_j\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}w_{jj}\Big|_{t=0}=\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\,R_{jj}(\varepsilon)+\frac{2}{\varepsilon\hbar}|R_{jj}(\varepsilon)|^2. \tag{I・22}$$

今度は逆に，$L\to\infty$, $\varepsilon\to+0$ の極限では，（I・22）の第２項は第１項と比べると無視できるほどに小さい．

（I・18）で，$\varepsilon\to+0$ の極限をとると，

$$\frac{-2\,\mathrm{Im}\,\mathfrak{R}_{jj}}{L^3}=\frac{1}{L^3}\sum_{i\neq j}\frac{2\pi}{L^3}|\mathfrak{R}_{jj}|^2\delta(E_j-E_i), \tag{I・23}$$

すなわち，次の関係式

$$\sum_{i\neq j}\sigma_{ij}=-\frac{2}{v}\mathrm{Im}\mathfrak{R}_{jj} \tag{I・23 a}$$

が得られる．この関係式は散乱行列の虚数部と全有効断面積の間の関係を与える．規格化保存から導かれるこの関係式は，光学的定理とよばれる．

衝突に関する量子力学的な問題の境界条件は，シュレーディンガー方程式の遅延解[6]を選び出す無限に小さい源を導入することによって定式化することができる．

シュレーディンガー方程式（I・1）は，時間反転に関して，すなわち，$t\to-t$, $i\to-i$ の置換と磁場の符号の反転に関して不変である．さらに，方程式（I・1）の解は，この対称性をこわす無限に小さい源の導入に対して敏感に変わる．

散乱の形式的理論においてシュレーディンガー方程式の遅延解を選ぶ境界条件は，文献6にしたがって，$t\leq 0$ についてシュレーディンガー方程式の時間反転に関する対称性をこわす無限に小さい源を（I・1）に導入すれば，Gell-Mann–Goldberger[4] の理論の一変形として得られる：

$$\frac{\partial\Psi_\varepsilon(t)}{\partial t}-\frac{1}{i\hbar}H\Psi_\varepsilon(t)=-\varepsilon[\Psi_\varepsilon(t)-\Phi(t)], \tag{I・24}$$

ここで，系の体積を無限大にとった後，極限 $\varepsilon\to+0$ をとる．また，$\Phi(t)$ はハミルトニアン K の粒子の自由運動の波動関数である．無限に小さい源（I・24）は，$\Psi(t)=\Phi(t)$

のとき，すなわち，相互作用がないときゼロになるように導入される．この変換のとき，式（I・24)の左辺の符号が変わり右辺は不変なので，（I・24）の源は，実際は時間反転に関するシュレーディンガー方程式の対称性を破る．記号 ε は，先進解ではなく遅延解が得られるように選ばれる．

（I・24）を

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{e}^{\varepsilon t}\Psi_{\varepsilon}(t,\ t)]=\varepsilon\mathrm{e}^{\varepsilon t}\Phi(t,\ t) \qquad (\mathrm{I}\cdot 25)$$

の形に書く，ここで，

$$\Psi_{\varepsilon}(t,\ t)=\mathrm{e}^{-Ht/i\hbar}\Psi_{\varepsilon}(t), \qquad \Phi(t,\ t)=\mathrm{e}^{-Ht/i\hbar}\Phi(t) \qquad (\mathrm{I}\cdot 25\,\mathrm{a})$$

である．(I・25) を $-\infty$ から t まで積分すると，

$$\Psi_{\varepsilon}(t)=\varepsilon\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t_1-t)}\mathrm{e}^{-H(t_1-t)/i\hbar}\Phi(t_1)\mathrm{d}t_1=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\mathrm{e}^{-Ht'/i\hbar}\Phi(t+t')\mathrm{d}t' \qquad (\mathrm{I}\cdot 26)$$

となる．(I・26) で $t=0$ と置くと，散乱理論の境界条件は Gell-Mann-Goldberger の形で得られる：

$$\Psi_{\varepsilon}(0)=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\mathrm{e}^{-Ht/i\hbar}\Phi(t)\mathrm{d}t. \qquad (\mathrm{I}\cdot 27)$$

これについては，すでに，上で調べた．

II. 輸送過程に対するマクレナンの統計理論

MacLennan[1,2] が輸送過程の統計理論を組み立てた方法は，環境あるいは熱源が系に及ぼす影響，すなわち，系と接触しているエネルギー源と粒子源，および可動性のピストンの影響を表わす非保存的外力を導入することに基づいている．この方法は，21節で述べた非平衡統計演算子の方法[3-6] に近く，同じ結果を与えるので，この方法について簡単に述べる．これら二つの方法を比較することによって，一つの問題を異なった側面から考察することが可能になり，それらの物理的意味がわかりやすくなる．

全ハミルトニアンが H_{u}——MacLennan の用語によると，ユニヴァースのハミルトニアン——をもつ古典的な系について考える．この用語を大げさな意味にとってはならない．前と同様に，われわれが観測する小さな部分系の発展について考えるのであって，宇宙の構造といった問題を論ずるのではない．

$$H_{\mathrm{u}}=H+H_{\mathrm{s}}+U, \qquad (\mathrm{II}\cdot 1)$$

ただし，H はここで扱っている系のハミルトニアン，H_{s} は環境のハミルトニアン，U は

系と環境との相互作用ハミルトニアンである.

系全体の分布関数 f_u は，リウヴィル方程式 (2・11) にしたがう：

$$\frac{\partial f_u}{\partial t}+\{f_u, H_u\}=0, \tag{II・2}$$

ここで，$\{\cdots\}$ はポアソンの古典的括弧 (2・10) である．いま注目する系と環境の分布関数は，それぞれ，

$$f=\int f_u \mathrm{d}\Gamma_s, \qquad g=\int f_u \mathrm{d}\Gamma \tag{II・3}$$

に等しい．ここで，$\mathrm{d}\Gamma_s$ と $\mathrm{d}\Gamma$ は，それぞれ環境の位相空間要素，注目する部分系の位相体積要素である．f_u が規格化されているなら，f と g も規格化される：

$$\begin{aligned}&\int f\mathrm{d}\Gamma=1, \qquad \int g\mathrm{d}\Gamma_s=1,\\ &\int f_u\mathrm{d}\Gamma\mathrm{d}\Gamma_s=1.\end{aligned} \tag{II・4}$$

(II・2) を環境の位相空間 $\mathrm{d}\Gamma_s$ に関して積分すると，f の方程式が得られる：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\{f, H\}+\int\{f_u, H_s\}\mathrm{d}\Gamma_s+\int\{f_u, U\}\mathrm{d}\Gamma_s=0, \tag{II・5}$$

なぜなら，H は扱っている系の変数にのみ依存するからである．式 (II・5) の第3項の被積分表式は環境の位相空間における発散 (div) の形をもつからこの項はゼロになる．系と環境の相関を表わす関数 X を導入し，

$$f_u=fgX \tag{II・6}$$

とおけば，(II・5) の最後の項は簡単な形に書き直され，(II・5) は

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\{f, H\}+\frac{\partial(fF_\alpha)}{\partial p_\alpha}=0, \tag{II・7}$$

となる．ここで，

$$F_\alpha=-\int gX\frac{\partial U}{\partial q_\alpha}\mathrm{d}\Gamma_s. \tag{II・8}$$

ただし q_α と p_α は注目する系の座標と運動量である．(II・7) では，α に関して和をとるものとする．量 F_α は，系に及ぼす周囲の作用を表わす“力”を表わしている．系と周囲の間に相関がなく，すなわち，$X=1$ であれば

$$F_\alpha=-\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\int gU\mathrm{d}\Gamma_s,$$

すなわち，力 F_α は保存的で，その作用はハミルトニアンの加法的な項で表わされる．一般的に，力 F_α は非保存的である．

式（II・2）から式（II・7）を導くことは，ボゴリューボフ－ボルン－グリーン－カークウッド－イヴォンヌ（BBGKY）[7] の方法で方程式の連鎖を導くのと類似している．

いま分布関数の対数にマイナスをつけた量 $\eta=-\ln f$ を導入する：

$$f=\mathrm{e}^{-\eta}. \qquad (\mathrm{II}\cdot 9)$$

すると，方程式（II・7）は

$$\frac{\partial\eta}{\partial t}+\{\eta,\ H\}+F_\alpha\frac{\partial\eta}{\partial p_\alpha}=\frac{\partial F_\alpha}{\partial p_\alpha} \qquad (\mathrm{II}\cdot 10)$$

の形に書くことができる．あるいは，力学変数 η の全微分

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\eta}{\partial t}+\{\eta,\ H\}+F_\alpha\frac{\partial\eta}{\partial p_\alpha} \qquad (\mathrm{II}\cdot 11)$$

を導入すれば，式（II・10）は次のように書き換えることができる：

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial F_\alpha}{\partial p_\alpha}. \qquad (\mathrm{II}\cdot 12)$$

この方程式から，力 F_α が運動量に依存すればその全微分はゼロにならないことがわかる．

これ以上進むためには，式（II・12）の右辺に入っている外力の形をはっきりさせておかねばならない．外力は，環境の微視状態の詳細にはよらず，熱力学的な変数，すなわち温度，化学ポテンシャル，速度によって特徴づけられるものとみなす．このとき式（II・10）の項 $\partial F_\alpha/\partial p_\alpha$ は系に流れ込むエントロピーの流れと関係づけられる．それとして，表式

$$\frac{\partial F_\alpha}{\partial p_\alpha}=-\int \boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{s} \qquad (\mathrm{II}\cdot 13)$$

を選ぶことができる．ここで，$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})$ はエントロピーの流れ密度（系になされる仕事も含む）を表わし，$\mathrm{d}\boldsymbol{s}$ は系の境界を決めている表面要素を表わす．すなわち，$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{k})$ は次のように書ける：

$$\boldsymbol{j}_S(\boldsymbol{x})=\beta(\boldsymbol{x},\ t)\left[\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})-\left(\mu(\boldsymbol{x},\ t)-\frac{1}{2}mv^2(\boldsymbol{x})\right)\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)\cdot T(\boldsymbol{x})\right], \qquad (\mathrm{II}\cdot 14)$$

また，$\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})$, $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$, $T(\boldsymbol{x})$ は，それぞれエネルギー，粒子数，運動量の流れの力学変数である（19節参照）．

それぞれの源となるものを考え，このようなエントロピー源の選び方について教訓的な議論を展開することもできるが[8]，要するにこれが本質的にマクレナン理論の基本的な仮定である．すなわち，環境の影響は関数 $\beta(\boldsymbol{x},\ t)$, $\mu(\boldsymbol{x},\ t)$, $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\ t)$ によってその特性が表わされるという仮定である．式（II・14）の第1項は，エネルギーの流れの寄与に，第2

項は粒子の流れの寄与に相当するし，第3項はなされた仕事によるものである．

簡単のために，熱源とのエネルギー交換だけが起こる場合をはじめに考える．そのとき，η の方程式は，

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}=-\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{s} \tag{II・15}$$

となる．エネルギー保存則（19・16）を考慮して，（II・15）の表面積分を体積積分に変換する：

$$\frac{\partial H(\boldsymbol{x})}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})=0. \tag{II・16}$$

部分積分すれば

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}-\int\left[\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x})+H(\boldsymbol{x})\frac{\partial\beta(\boldsymbol{x},\ t)}{\partial t}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{II・17}$$

が得られる．この η の方程式は，同種の方程式

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}=0 \tag{II・18}$$

の解を常に付け加えることができるので，多くの解をもつ．われわれに興味ある特殊解を得るためには，初期条件を与えなければならない．$t=-\infty$ で系は統計平衡にあり，ギブスのカノニカル集団によって表わされるものと仮定する：

$$\eta|_{t=-\infty}=\alpha+\beta H. \tag{II・19}$$

初期条件（II・19）は，線形応答理論の間接的方法の場合と同様，系の平衡状態から出発し，外部作用を使って系を非平衡状態にもっていく一般的な状況に対応する（IV 章の冒頭部分参照）．初期条件（II・19）をもつ方程式（II・17）の解は，

$$\eta(t)=\alpha+\int\beta(\boldsymbol{x},\ t)H(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$-\iint_{-\infty}^{t}\left[\boldsymbol{j}_H(\boldsymbol{x},\ t'-t)\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{x},\ t')+H(\boldsymbol{x},\ t'-t)\frac{\partial\beta(\boldsymbol{x},\ t')}{\partial t'}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}t' \tag{II・20}$$

の形をとることが確かめられる．$t\to-\infty$ で積分が収束するのに十分なほど速く，$\beta(\boldsymbol{x},\ t)\to\beta$ となるものと仮定する．関数

$$f=\mathrm{e}^{-\eta} \tag{II・21}$$

が求める分布関数である．

粒子および運動量が環境との間に交換されることを考えた，より一般的な場合には，IV 章の（21・10 f）が得られる．

このようにして，マクレナンの方法[1,2]と非平衡統計演算子の方法[3,6]は，分布関数に

対して同一の表式を与える.

III. 非平衡過程の理論における統計演算子に対する境界条件と準平均の方法

非平衡過程の理論においては，統計演算子 ρ のリウヴィルの量子方程式の解

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\rho, H]=0, \qquad (\text{III}\cdot 1)$$

あるいは，分布関数 f のリウヴィルの古典的方程式の解

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\{f, H\}=0 \qquad (\text{III}\cdot 2)$$

を考察する．ここで，$\{\cdots, \cdots\}$ は古典的なポアソン括弧である．文献 1 にしたがって，リウヴィル方程式の境界条件が，無限小の源を使っていかに定式化されるかを示す．古典的な場合は量子的な場合と類似しているので，量子的な場合のみの境界条件を検討する．

リウヴィル方程式（III・1）の形式的な解は，簡単に求められる：

$$\rho(t)=U(t, t_0)\rho(t_0)U^{+}(t, t_0), \qquad (\text{III}\cdot 3)$$

ここで，$\rho(t_0)$ は初期時刻 t_0 での任意の統計演算子を表わし，$U(t, t_0)$ は発展演算子を表わす．しかし，（III・3）の形式的な解が有効なのは，初期時刻の統計演算子 $\rho(t_0)$ の選び方が良い場合だけである．たとえば，もし状態が統計平衡に近ければ，久保の理論で $t_0=-\infty$ で $\rho(-\infty)$ が平衡統計演算子の形に選ばれる．しかし一般に，形式的な解（III・3）は非平衡過程を表わすにはあまり適さない．したがって，非平衡統計力学の基本的な問題はリウヴィル方程式の正確な形式解を見いだすことではなく，リウヴィル方程式に対して正しい境界条件を選び，衝突の量子論の場合と同様，準平均の意味で解を組み立てることである．

平均値 $\langle P_m\rangle$ が与えられている状態は，準平衡統計演算子によって表わされる：

$$\rho_q=\exp\left[-\Phi-\sum_m P_m F_m(t)\right]\equiv\exp\left[-S(t, 0)\right], \qquad (\text{III}\cdot 4)$$

ここで，

$$\Phi=\ln \operatorname{tr}\exp\left[-\sum_m P_m F_m(t)\right] \qquad (\text{III}\cdot 5)$$

はマシュー-プランクの関数，$F_m(t)$ は平均値

$$\langle P_m\rangle_q{}^t=\operatorname{tr}(\rho_q P_m) \qquad (\text{III}\cdot 6)$$

と共役なパラメタである．

準平衡統計演算子（Ⅲ・4）は，そのパラメタ Φ, $F_m(t)$ に対する熱力学的等式 $S=-\langle \ln \rho_q \rangle_q$，および

$$\frac{\delta \Phi}{\delta F_m(t)}=-\langle P_m \rangle_q{}^t, \qquad \frac{\delta S}{\delta \langle P_m \rangle_q{}^t}=F_m(t) \qquad (\text{Ⅲ}\cdot 7)$$

を満たすこと，すなわち，パラメタ $F_m(t)$ と $\langle P_m \rangle_q{}^t$ が実際に熱力学的に共役であることを保証する*．しかし，統計演算子（Ⅲ・4）はリウヴィル方程式を満たさず，また，不可逆過程を表わさない．以下に確かめるように，（Ⅲ・4）はリウヴィル方程式（Ⅲ・1）の境界条件を定式化するのに用いられる．このことは，粒子の自由運動の波動関数が，散乱の量子論でシュレーディンガー方程式の境界条件を定式化するのに用いられるのと同様である．

リウヴィルの量子的方程式（Ⅲ・1）は，古典的方程式（Ⅲ・2）と同様，時間反転（これは，古典的な場合 $t\to -t$ の置き換え，全粒子の運動量の反転，および磁場の方向の反転を指す）に関して対称である．しかし，リウヴィル方程式の解は，この対称性を破る小さい摂動に関して不安定である．

文献1にしたがって，リウヴィル方程式に次のような条件を満たす無限小の源を導入する：

1）源は，時間反転に関するリウヴィル方程式の対称性，言い換えれば，系の完全な孤立を破る．さらに，源は $\varepsilon\to 0$ でゼロになる．このとき，この極限操作は，熱力学的極限をとった後とられる．

2）源は，リウヴィル方程式の遅延解を選ぶ．この条件は ε の符号を決める．もし（Ⅰ・24）のように源を導入すると，$\varepsilon>0$, $\varepsilon\to +0$ となる．先進解ならエントロピーの増大でなく減少を与えただろう[2]．

3）源は，ρ が（Ⅲ・4）の準平衡統計演算子 ρ_q に等しいとき，ゼロになる．統計平衡の特殊な場合に，源は存在しない．

リウヴィル方程式に，これらの条件を満たす無限小の源を導入する二つの方法が考えられる．

第1の方法は，無限小の源がリウヴィル方程式（Ⅲ・1）の右辺に導入される方法である：

$$\frac{\partial \rho_\varepsilon}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\rho_\varepsilon,\ H]=-\varepsilon(\rho_\varepsilon-\rho_q), \qquad (\text{Ⅲ}\cdot 8)$$

---

* 添字 m が離散的な値の組をとるならば，変分導関数（Ⅲ・7）は普通の偏微分に移る．

ここで，平均値を計算するさい，熱力学的極限をとった後 $\varepsilon\to+0$ がとられる．方程式（Ⅲ・8）は，衝突の量子論の方程式（Ⅰ・24）と類似している．これは，上述の条件 1)-3) の他に，ρ_ε に関して源の線形条件を満たす唯一の形である．（Ⅲ・8）の無限小の源は，時間反転に関して式（Ⅲ・1）の対称性を実際に破る．なぜならば，この変換のとき式（Ⅲ・8）の左辺は符号が変わり，右辺は不変だからである．

方程式（Ⅲ・8）を

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{e}^{\varepsilon t}\rho_\varepsilon(t,\ t)]=\varepsilon\mathrm{e}^{\varepsilon t}\rho_q(t,\ t) \qquad (Ⅲ・9)$$

の形に書く．ここで，

$$\rho_\varepsilon(t,\ t)=U^+(t,\ 0)\rho_\varepsilon(t,\ 0)U(t,\ 0),$$
$$\rho_q(t,\ t)=U^+(t,\ 0)\rho_q(t,\ 0)U(t,\ 0), \qquad (Ⅲ・10)$$
$$U(t,\ 0)=\exp\left(\frac{Ht}{i\hbar}\right)$$

（H は時間に依存しない）と，次の表示法

$$\rho_\varepsilon=\rho_\varepsilon(t,\ 0), \qquad \rho_q=\rho_q(t,\ 0) \qquad (Ⅲ・11)$$

を導入した．式（Ⅲ・9）を $-\infty$ から t まで積分し，

$$\lim_{t\to-\infty}\mathrm{e}^{\varepsilon t}\rho(t,\ t)=0$$

と置くと，

$$\rho_\varepsilon(t,\ t)=\varepsilon\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t_1-t)}\rho_q(t_1,\ t_1)\mathrm{d}t_1=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\rho_q(t+t',\ t+t')\mathrm{d}t' \qquad (Ⅲ・12)$$

が得られる．

したがって，求める非平衡統計演算子は，

$$\rho_\varepsilon=\rho_\varepsilon(t,\ 0)=\overline{\rho_q(t,\ 0)}=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\rho_q(t+t',\ t')\mathrm{d}t' \qquad (Ⅲ・13)$$

の形をとる．ここで，上つき横線は準不変部分をとる操作を示す．非平衡統計演算子（Ⅲ・13）は，以前に Kalashnikov と Zubarev の論文[3]で別の考察から得られた．非平衡統計演算子（Ⅲ・13）は，部分積分を使って次のような形に書いた方が便利である[3]：

$$\rho_\varepsilon=\rho_q+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\int_0^1\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{-\tau S(t+t',t')}\dot{S}(t+t',\ t')\mathrm{e}^{(\tau-1)S(t+t',t')}, \qquad (Ⅲ・14)$$

ここで，

$$\dot{S}(t,\ 0)=\frac{\partial S(t,\ 0)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[S(t,\ 0),\ H],$$
$$\dot{S}(t,\ t')=U^+(t',\ 0)\dot{S}(t,\ 0)U(t',\ 0) \qquad (Ⅲ・15)$$

はエントロピーの生成演算子である.

エントロピーの演算子の表式の中に含まれたパラメタ $F_m(t)$ は，非平衡統計演算子 (III・13) によって計算される P_m の平均値が，準平衡統計演算子 (III・4) に関する平均値と一致するように選ばれる：

$$\langle P_m\rangle^t=\langle P_m\rangle_q{}^t, \tag{III・16}$$

ここで，

$$\langle\cdots\rangle^t=\lim_{\varepsilon\to+0}\mathrm{tr}\,(\rho_\varepsilon\cdots). \tag{III・17}$$

そのとき

$$\frac{\delta\Phi}{\delta F_m(t)}=-\langle P_m\rangle_q{}^t=-\langle P_m\rangle^t \tag{III・18}$$

なので，$\langle P_m\rangle^t$ と $F_m(t)$ は共役なパラメタである.

非平衡演算子 (III・13) を使うと，任意の演算子 A の平均値を計算することができる：

$$\langle A\rangle=\lim_{\varepsilon\to+0}\mathrm{tr}\,(\rho_\varepsilon A)=\prec A\succ. \tag{III・19}$$

この平均値は，Bogolyubov [4,5] の用語で準平均とよばれる．演算子 $\dot{P}_m$ に対し平均操作 (III・19) を行ない，(III・16) を考慮すると輸送方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle P_m\rangle_q{}^t=\langle\dot{P}_m\rangle^t=\lim_{\varepsilon\to+0}\mathrm{tr}\,(\rho_\varepsilon\dot{P}_m)=\prec\dot{P}_m\succ \tag{III・20}$$

が得られる．したがって，輸送方程式は準平均に対する方程式である.

第2の方法は，リウヴィル方程式に無限小の源を導入する方法で，リウヴィル方程式を満たす統計演算子の対数もまたリウヴィル方程式を満たすことに基づいている：

$$\frac{\partial\ln\rho}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\ln\rho,\ H]=0. \tag{III・21}$$

このことは，量子的，古典的双方のポアソン括弧の性質に関係する．したがって，無限小の源は (III・1) だけでなく (III・21) にも導入することができる.

無限小の源が条件 1)-3) を満たすこと，および，その源が $\ln\rho$ に関して線形であることを要請すれば，

$$\frac{\partial\ln\rho_\varepsilon}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\ln\rho_\varepsilon,\ H]=-\varepsilon(\ln\rho_\varepsilon-\ln\rho_q) \tag{III・22}$$

が得られる．ここで，熱力学的極限をとった後，極限 $\varepsilon\to+0$ をとる．実際，源 (III・22) は時間反転に関係した式 (III・21) の対称性を破り，他の条件 1)-3) と一致する.
(III・22) を

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{e}^{\varepsilon t}\ln\rho_\varepsilon(t,\ t)]=\varepsilon\mathrm{e}^{\varepsilon t}\ln\rho_q(t,\ t) \qquad (\text{III}\cdot 23)$$

の形に書く．(III・23) を $-\infty$ から t まで積分すると，

$$\ln\rho_\varepsilon(t,\ t)=\varepsilon\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t_1-t)}\ln\rho_q(t_1,\ t_1)\mathrm{d}t_1=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\ln\rho_q(t+t',\ t+t')\mathrm{d}t' \qquad (\text{III}\cdot 24)$$

が得られる．よって，求める非平衡統計演算子の形は

$$\rho_\varepsilon=\rho_\varepsilon(t,\ 0)=\exp\overline{\{\ln\rho_q(t,\ 0)\}}=\exp\left[-\varepsilon\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\ln\rho_q(t+t',\ t')\right] \qquad (\text{III}\cdot 25)$$

の形となる．ただし，平均値の計算に際し，熱力学的極限をとった後 $\varepsilon\to+0$ をとる．

非平衡統計演算子 (III・25) は，以前に Zubarev らの論文[2-6] において別な考え方から導かれた演算子である．これは，部分積分した後に，

$$\rho_\varepsilon=\exp\left[-\overline{S(t,\ 0)}\right]=\exp\left[-S(t,\ 0)+\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon t'}\dot{S}(t+t',\ t')\right] \qquad (\text{III}\cdot 26)$$

の形に書いた方が便利である．エントロピーの演算子 $S(t,\ 0)$ とエントロピーの生成演算子 $\dot{S}(t,\ 0)$ の表式に入っているパラメタ $F_m(t)$ は，前の場合と同様，(III・16) の条件から導かれる．

非平衡統計演算子 (III・25) は，過去の任意の時刻 $-\infty<t_1<0$ に対して，

$$\langle P_m(t_1)\rangle^t=\mathrm{tr}\,[\rho P_m(t_1)]$$

に固定する補助条件と規格化保存の下で，情報エントロピーを極値にすることと対応する（文献 7 と 27 節参照)．

統計演算子 (III・25) は，マクレナンの統計演算子[8] に似ている．マクレナンの統計演算子は，部分積分した後，保存則を考慮して表面積分を捨てると，(III・25) から得られる．(III・25) の方法とマクレナンの方法との違いは，(III・25) ではリウヴィル方程式の無限に小さい摂動が考慮され，他方，MacLennan は熱源によってひき起こされる現実的な有限の摂動を考慮している点にある．リウヴィル方程式に境界条件を導入することは，熱源の影響を条件つきで理想化した形で考慮することであるといえよう．

文　　献

IV　　章

1) N. N. Bogolyubov, *Problems of Dynamic Theory in Statistical Physics*, p. 11 of Vol. 1 of "Studies in Statistical Mechanics," ed. by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).

2) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **140**, 92 (1961) [Sov. Phys.-Doklady **6**, 776 (1962)].

3) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **162**, 532 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 452 (1965)].

4) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **162**, 794 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 526 (1966)].

5) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **164**, 537 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 850 (1966)].

6) H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).

7) R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem. **16**. 67 (1965).

8) E. W. Montroll, p. 217 of "Thermodynamics of Irreversible Processes," *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 10 corso, Varenna, 1959*(Soc. Ital. di Fisica, 1960).

9) J. M. Luttinger. Phys. Rev. **135**, A 1505 (1964).

10) L. P. Kadanoff and P. C. Martin, Ann. Phys. (New York) **24**, 419 (1963), P. C. Martin, p. 100 of "Statistical Mechanics of Equilibrium and Nonequilibrium," ed. by J. Meixner, *Proc. Int. Symp. on Statistical Mechanics and Thermodynamics, Aachen, 1964* (North-Holland, Amsterdam, 1965).

11) J. L. Jackson and P. Mazur, Physica **30**, 2295 (1964).

12) B. U. Felderhof and I. Oppenheim, Physica **31**, 1441 (1965).

13) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 180 (1946); **15**, 72 (1947).

14) M. S. Green, J. Chem. Phys. **20**, 1281 (1952); **22**, 398 (1954).

15) N. Hashitsume, Progr. Theor. Phys. **8**, 461 (1952); **15**, 369 (1956).

16) M. Lax. Rev. Mod. Phys. **32**, 25 (1960); **38**, 359 (1966); Phys. Rev. **145**, 110

(1966); **172**, 350 (1968).
17) L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. **91**, 1505 (1953); S. Machlup and L. Onsager, Phys. Rev. **91**, 1512 (1953).
18) U. Uhlhom, Ark. Fysik **17**, 193, 233, 257, 273, 343, 361 (1960).
19) N. G. van Kampen, Physica **23**, 707, 816 (1957).
20) T. Yamamoto, Progr. Theor. Phys. **10**, 11 (1953).
21) R. Zwanzig, Phys. Rev. **124**, 983 (1961); Physica **30**, 1109 (1964).
22) H. Mori, Progr. Theor. Phys. **33**, 423 (1965).
23) R. Kubo, p. 3 of *Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics, 1965*, part 1, Many-Body Theory (Syokabo, Tokyo, and Benjamin, New York, 1966).
24) R. Kubo, Rep. Progr. Phys. **29**, 255 (1966).
25) E. Helfand, Phys. Rev. **119**, 1 (1960).
26) L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
27) S. R. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
28) R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1203 (1957); S. Nakajima, Progr. Theor. Phys. **20**, 948 (1958).
29) H. Mori, J. Phys. Soc. Japan **11**, 1029 (1956).
30) H. Mori, Phys. Rev. **112**, 1829 (1958).
31) H. Mori, Phys. Rev. **115**, 298 (1959).
32) H. S. Green, J. Math. Phys. **2**, 344 (1961).
33) M. H. J. Ernst, Transport Coefficients from Time Correlation Functions, Doctoral Thesis (University of Amsterdam, 1964).
34) M. I. Klinger, Fiz. Tverd. Tela **1**, 1225 (1959) [Sov. Phys.-Solid State **1**, 1122 (1960)].
35) B. N. Provotorov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **41**, 1582 (1961); **42**, 882 (1962) [Sov. Phys.-JETP **14**, 1126 (1962); **15**, 611 (1962)].
36) S. V. Peletminskii and A. A. Yatsenko, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **53**, 1327 (1967) [Sov. Phys.-JETP **26**, 773 (1968)]; Teor. Mat. Fiz. **3**, 287 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 513 (1970)]; S. V. Peletminskii, Teor. Mat. Fiz. **6**, 123 (1971) [Theor. Math. Phys. **6**, 88 (1971)].
37) J. A. MacLennan, Jr., Phys. Fluids **4**, 1319 (1961).
38) J. A. MacLennan, Jr., Advan. Chem. Phys. **5**, 261 (1963).
39) J. A. MacLennan, Jr., Phys. Rev. **115**, 1405 (1959).
40) J. A. MacLennan, Jr., Phys. Fluids **3**, 493 (1960).
41) L. A. Pokrovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **177**, 1054 (1967) [Sov. Phys.-Doklady **12**, 1135 (1968)].
42) T. N. Khazanovich and V. A. Savchenko, Phys. Lett. **27 A**, 615 (1968).

43) L. L. Buishvili and D. N. Zubarev, Fiz. Tverd. Tela **7**, 722 (1965) [Sov. Phys.-Solid State **7**, 580 (1965)].

44) L. L. Buishvili, Fiz. Tverd. Tela **7**, 1871 (1965) [Sov. Phys.-Solid State **7**, 1505 (1965)].

45) G. R. Khutsishvili, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **52**, 1579 (1967) [Sov. Phys.-JETP **25**, 1050 (1967)]; Progr. Low Temp. Phys. (ed. by C. J. Gorter), Vol. 6, p. 375 (North-Holland, Amsterdam, 1970).

46) L. L. Buishvili, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **49**, 1868 (1968) [Sov. Phys.-JETP **22**, 1277 (1966)].

46 a) L. L. Buishvili, Fiz. Tverd. Tela **9**, 2157 (1967) [Sov. Phys.-Solid State **9**, 1695 (1968)].

47) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, ZhETF Pis. Red. **6**, 665 (1967) [JETP Lett. **6**, 153 (1967)].

47 a) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Phys. Lett. **25 A**, 86 (1967).

47 b) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Phys. Lett. **24 A**, 634 (1967).

47 c) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Phys. Lett. **24 A**, 661 (1967).

47 d) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **10**, 2397 (1968) [Sov. Phys.-Solid State **10**, 1885 (1968)].

47 e) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **10**, 2553 (1968) [Sov. Phys.-Solid State **10**, 2015 (1969)].

48) L. L. Buishvili, M. D. Zviadadze, and G. R. Khutsishvili, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **54**, 876 (1968) [Sov. Phys.-JETP **27**, 469 (1968)].

49) N. S. Bendiashvili, L. L. Buishvili, and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **8**, 2919 (1966) [Sov. Phys.-Solid State **8**, 2333 (1967)].

49 a) N. S. Bendiashvili, L. L. Buishvili, and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **10**, 1224 (1968) [Sov. Phys.-Solid State **10**, 917 (1968)].

50) L. L. Buishvili and N. P. Giorgadze, Fiz. Tverd. Tela **10**, 1181 (1968) [Sov. Phys.-Solid State **10**, 937 (1968)].

51) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **9**, 1969 (1967) [Sov. Phys.-Solid State **9**, 1549 (1968)].

52) V. G. Grachev, Ukr. Fiz. Zh. **13**, 633 (1968) [Ukr. Phys. J. **13**, 445 (1968)].

53) V. P. Kalashnikov, Fiz. Metal Metalloved. **22**, 786 (1966) [Phys. Metals Metallogr. (USSR) **22**(5), 132 (1966)].

53 a) V. P. Kalashnikov, Fiz. Tverd. Tela **9**, 634 (1967) [Sov. Phys.-Solid State **9**, 488 (1967)].

53 b) V. P. Kalashnikov, Phys. Stat. Sol. **21**, 775 (1967).

53 c) V. P. Kalashnikov, Fiz. Tekh. Poluprov. **1**, 1281 (1967) [Sov. Phys.-Semicond. **1**, 1069 (1967)].

54) V. P. Kalashnikov, Phys. Lett. **26 A**, 433 (1968).

55) L. A. Pokrovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **182**, 317 (1968) [Sov. Phys.-Doklady **13**, 911 (1969)].

56) L. A. Pokrovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **183**, 806 (1968) [Sov. Phys.-Doklady **13**, 1216 (1969)].

57) D. N. Zubarev and A. G. Bashkirov, Phys. Lett. **25 A**, 202 (1967); Physica **39**, 334 (1968).

58) G. V. Chester, Rep. Progr. Phys. **26**, 411 (1963).

59) S. A. Rice and P. Gray, *The Statistical Mechanics of Simple Liquids* (Interscience, New York, 1965).

60) I. Prigogine and G. Severne, Phys. Lett. **6**, 177 (1963).

61) E. G. D. Cohen and M. H. J. J. Ernst, Phys. Lett. **5**, 192 (1963).

62) J. A. MacLennan, Jr., Progr. Theor. Phys. **30**, 408 (1963).

63) I. Prigogine, P. Resibois, and G. Severne, Phys. Lett. **9**, 317 (1964).

64) E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman, and M. H. J. J. Ernst, Phys. Lett. **12**, 319 (1964).

65) D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **92**, 609 (1953).

66) N. N. Bogolyubov and D. N. Zubarev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **28**, 129 (1955) [Sov. Phys.-JETP **1**, 83 (1955)].

67) D. N. Zubarev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **25**, 548 (1953).

68) D. Bohm, General Theory of Collective Coordinates, p. 401 of "The Many-Body Problem," *Summer School of Theoretical Physics, Les Houches, 1958* (Wiley, New York, 1959).

69) J. A. MacLennan, Jr., Physica **32**, 689 (1966).

70) M. A. Leontovich, *Statistical Physics* (Moscow, 1944).

71) E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106**, 620 (1957); **108**, 171 (1957).

72) E. T. Jaynes, *Information Theory and Statistical Mechanics*, in "Statistical Physics," Brandeis Lectures Vol. 3, p. 181 (Benjamin, New York, 1963).

73) H. Grad, Commun. Pure Appl. Math. **5**, 455 (1952).

74) C. F. Curtiss, J. Chem. Phys. **24**, 225 (1956).

75) A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **33**, 1275 (1910).

76) R. F. Greene and H. B. Callen, Phys. Rev. **83**, 1231 (1951).

77) L. Ornstein and F. Zernike, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. **17**, 793 (1914); F. Zernike, ibid. **18**, 1520 (1916); L. Ornstein, ibid. **19**, 1321 (1917).

78) M. J. Klein and L. Tisza, Phys. Rev. **76**, 1861 (1949).

79) A. Münster, p. 23 of "Thermodynamics of Irreversible Processes," *Rend. Scuola Int. Fisica "Enrico Fermi," 10 corso, Varenna, 1959* (Soc. Ital. di Fisica, 1960).

80) J. L. Lebowitz and J. K. Percus, J. Math. Phys. **4**, 116 (1963).

81) J. L. Lebowitz and J. K. Percus, J. Math. Phys. **4**, 248 (1963).

82) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics of Continuous Media* (Moscow, 1953).

83) M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, Vol. 1 of "Lectures in Applied Mathematics" (Interscience, London, 1959).

84) M. Gell-Mann and M. L. Goldberger, Phys. Rev. **91**, 398 (1953).

85) M. L. Goldberger and K. M. Watson, *Collision Theory* (Wiley, New York, 1964).

86) L. van Hove, Physica **21**, 517 (1955).

87) J. Lewins, *Importance: The Adjoint Function* (Pergamon, Oxford, 1965).

88) V. A. Ditkin and A. P. Prudnikov, *Integral Transforms and Operational Calculus* (Pergamon, Oxford, 1965).

89) R. Zwanzig and R. D. Mountain, J. Chem. Phys. **43**, 4464 (1965); R. D. Mountain and R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **44**, 2777 (1966).

90) G. P. de Vault and J. A. MacLennan, Jr., Phys. Rev. **137**, A 724 (1965).

91) L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory* (University of California Press, Berkeley, 1964).

92) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1969).

93) R. C. Tolman, *Relativity, Thermodynamics and Cosmology* (Oxford, 1934).

94) Ya. B. Zel'dovich and I. D. Novikov, *Relativistic Astrophysics* (Moscow, 1967).

95) H. Mori, Progr. Theor. Phys. **28**, 763 (1962).

96) S. Chapman and T. G. Cowling, *Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, 3rd ed. (Cambridge, 1970).

97) H. Mori, Phys. Rev. **111**, 694 (1958).

98) S. Fujita, J. Math. Phys. **3**, 359 (1962).

99) J. A. MacLennan, Jr., and R. J. Swenson, J. Math. Phys. **4**, 1527 (1964).

100) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).

101) L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **7**, 203 (1937) [Phys. Z. Sowjetunion **10**, 154 (1936)].

102) V. I. Kogan, *Plasma Physics and the Problem of Controlled Thermonuclear Reactions*, Vol. 1 (Moscow, 1958).

103) A. A. Dougal and L. Goldstein, Phys. Rev. **109**, 615 (1958).

104) Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Vols. 1 and 2 (Academic, New York, 1966, 1967).

105) E. V. Stupochenko, S. A. Losev, and A. I. Osipov, *Relaxation Processes in Shock Waves* (Springer-Verlag, Berlin, 1967).

106) C. S. Wang-Chang and G. E. Uhlenbeck, Transport Phenomena in Polyatomic Molecules, Univ. Michigan, CM-681 (1951); C. S. Wang-Chang, G. E. Uhlenbeck, and J. de Boer, p. 241 in Vol. 2 of "Studies in Statistical Mechanics," ed. by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1964).

107) M. N. Kogan, *Rarefied Gas Dynamics* (Plenum, New York, 1969).

108) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, 1961).

109) C. D. Jeffries, *Dynamic Nuclear Orientation* (Interscience, New York, 1963).

110) H. O. Kneser, Ann. Phys. (Leipzig) **16**, 337 (1933); *Handbuch der Physik*, Vol. XI/1, p. 129 (Springer-Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 1961); Nuovo Cim. **7** (Suppl. 2), 231 (1950).

111) M. A. Leontovich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **6**, 561 (1936).

112) L. I. Mandel'shtam and M. A. Leontovich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **7**, 438 (1937).

113) I. G. Mikhailov, V. A. Solov'ev, and Yu. P. Syrnikov, *Principles of Molecular Acoustics* (Moscow, 1964).

114) R. F. Snider, J. Chem. Phys. **32**, 1051 (1960).

115) E. Goldman and L. Sirovich, Phys. Fluids **10**, 1928 (1967).

116) L. Sirovich, Phys. Fluids **5**, 908 (1962).

117) P. Glansdorff, Phys. Fluids **5**, 371 (1962).

118) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics of Continuous Media* (Moscow, 1953).

119) N. N. Bogolyubov, *Hydrodynamics of a Superfluid Liquid*, p. 148 of Vol. 2 of "Lectures on Quantum Statistics" (Gordon and Breach, New York, 1970).

120) I. M. Khalatnikov, *An Introduction to the Theory of Superfluidity* (Benjamin, New York, 1965).

121) P. C. Hohenberg and P. C. Martin, Ann. Phys. (New York) **34**, 291 (1965).

122) G. R. Khutsishvili, Usp. Fiz. Nauk **96**, 441 (1968) [Sov. Phys.-Uspekhi **11**, 802 (1969)].

123) E. M. Purcell and R. V. Pound, Phys. Rev. **81**, 279 (1951).

124) A. Abragam and W. G. Proctor, Phys. Rev. **106**, 160 (1957); **109**, 1441 (1958).

125) Y. Yafet, *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 14, p.1 (Academic, New York, 1963).

126) S. T. Pavlov, Fiz. Tverd. Tela **8**, 900 (1966) [Sov. Phys.-Solid State **8**, 719 (1966)].

127) L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **30**, 1058 (1956) [Sov. Phys.-JETP **3**, 920 (1957)].

128) D. Pines and P. Nozières, *Theory of Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).

129) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. **33**, 281 (1960).

130) H. Aroeste, Adv. Chem. Phys. **6**, 1 (1964).

131) R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969).

132) D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics* (Princeton University Press, Princeton, N. J., 1955).

133) C. Eckart, Phys. Rev. **58**, 919 (1940).

134) G. A. Kluitenberg, S. R. de Groot, and P. Mazur, Physica **19**, 689, 1079 (1953); G. A. Kluitenberg and S. R. de Groot, ibid. **20**, 199 (1954).

135) W. Pauli, *Theory of Relativity* (Pergamon, Oxford, 1958).

136) W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*, 3rd ed. (Oxford, 1954).

137) G. A. Milekhin, Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR **16**, 50 (1961).

138) M. Namiki and C. Iso, Progr. Theor. Phys. **18**, 591 (1957).

139) N. N. Bogolyubov and K. P. Gurov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **17**, 614 (1947).

140) K. P. Gurov, *Fundamentals of Kinetic Theory* (Moscow, 1966).

141) V. G. Bar'yakhtar, S. V. Peletminskii, and A. A. Yatsenko, ITPK (Institute for Theoretical Physics, Kiev) Preprint 68-4 (1968).

142) E. A. Uehling and G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **43**, 552 (1933).

143) H. Mori and S. Ono, Progr. Theor. Phys. **8**, 327 (1952).

144) J. Ross and J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **22**, 1094 (1954).

145) D. K. Hoffman, J. J. Mueller, and C. F. Curtiss, J. Chem. Phys. **43**, 2878 (1965).

146) S. Fujita, *Introduction to Nonequilibrium Quantum Statistical Mechanics* (Saunders, Philadelphia, 1966).

147) L. P. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Benjamin, New York, 1962).

148) L. V. Keldysh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47**, 1515 (1964) [Sov. Phys.-JETP **20**, 1018 (1965)].

149) B. Bezzerides and D. F. du Bois, Phys. Rev. **168**, 233 (1968).

150) N. N. Bogolyubov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **18**, 622 (1948).

151) S. V. Peletminskii, V. D. Tsukanov, and A. A. Yatsenko, ITPK Preprint 68-51 (1968).

152) J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge, 1965).

153) J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford 1960).

154) F. J. Blatt, *Physics of Electronic Conduction in Solids* (McGraw-Hill, New York, 1968).

155) J. R. Drabble and H. J. Goldsmid, *Thermal Conduction in Semiconductors*

(Pergamon, Oxford, 1961).
156) R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford, 1955).
157) L. A. Pokrovskii, ITPK Preprint 68-78 (1968).
158) C. P. Slichter, *Principles of the Theory of Magnetic Resonance* (Harper and Row, New York, 1963).
159) S. Chandresekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).
160) J. L. Doob, *Stochastic Processes* (Wiley, New York, 1953).
161) H. Kramers, Physica **7**, 284 (1940).
162) A. G. Bashkirov and D. N. Zubarev, Teor. Mat. Fiz. **1**, 407 (1969) [Theor. Math. Phys. **1**, 311 (1969)].
163) Yu. L. Klimontovich, *The Statistical Theory of Nonequilibrium Processes in Plasma* (Pergamon, Oxford, 1967).
164) J. Meixner, Z. Phys. **149**, 624 (1957).
165) P. G. Bergmann and J. L. Lebowitz, Phys. Rev. **99**, 578 (1955).
166) J. L. Lebowitz and P. G. Bergmann, Ann. Phys. (New York) **1**, 1 (1957).
167) M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys. **17**, 323 (1945).
168) P. Mazur, Physica **25**, 149 (1959).
169) N. M. Krylov and N. N. Bogolyubov, p. 5 of Vol. II of the "Selected Works in Three Volumes" (Kiev, 1970).
169a) N. N. Bogolyubov, *On Some Statistical Methods in Mathematical Physics* (Kiev, 1945).
170) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Theor. Mat. Fiz. **1**, 137 (1969) [Theor. Math. Phys. **1**, 108 (1969)].
171) N. N. Bogolyubov, Physica **26**, S 1 (1960).
172) N. N. Bogolyubov, *Quasi-Averages in Problems of Statistical Mechanics*, p. 1 of Vol. 2 of "Lectures on Quantum Statistics" (Gordon and Breach, New York, 1970).
173) P. Glansdorff and I. Prigogine, Physica **20**, 773 (1954).
174) "Nonequilibrium Thermodynamics, Variational Techniques, and Stability," ed. by R. J. Donnelly, R. Herman, and I. Prigogine, *Proc. Symp. Univ. Chicago, 1965* (University of Chicago Press, 1966).
175) I. Prigogine, *Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes* (Interscience, New York, 1967).
176) R. Balescu, Phys. Fluids **3**, 52 (1960); **4**, 94 (1961); Physica **27**, 693 (1961).
177) R. Balescu, *Statistical Mechanics of Charged Particles* (Interscience, New York, 1963).
178) I. Prigogine, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Interscience, New York, 1962).

179) A. Lenard, Ann. Phys. (New York) **10**, 390 (1960).

180) Yu. L. Klimontovich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **52**, 1233 (1967); **54**, 136 (1968) [Sov. Phys.-JETP **25**, 820 (1967); **27**, 75 (1968)].

181) V. P. Silin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33**, 495 (1957); **35**, 1243 (1958); **34**, 707 (1958) [Sov. Phys.-JETP **6**, 387 (1958); **8**, 870 (1959); **7**, 486 (1958)].

182) V. P. Silin and A. A. Rukhadze, *Electromagnetic Properties of Plasma and Plasma-like Media* (Moscow, 1961).

183) T. N. Khazanovich, Mol. Phys. **17**, 281 (1969); Phys. Lett. **29 A**, 601 (1969).

184) D. N. Zubarev, Fortsch. Phys. **18**, 125 (1970).

185) D. N. Zubarev, *The Method of the Nonequilibrium Statistical Operator*, p. 329 of "Problems of Theoretical Physics" (Moscow, 1969).

186) D. N. Zubarev, Fortsch. Phys. (印刷中).

187) D. N. Zubarev, Teor. Mat. Fiz. **3**, 276 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 505 (1970)].

188) D. N. Zubarev, p. 1 of Lectures, VIth Annual Winter School of Theoretical Physics (Karpacz, 1969, Wroclaw, 1969).

189) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Physica **46**, 550 (1970).

190) A. G. Bashkirov and D. N. Zubarev, Physica **48**, 137 (1970).

191) K.-H. Müller, Teor. Mat. Fiz. **5**, 453 (1970) [Theor. Math. Phys. **5**, 1276 (1970)]. Phys. Lett. **32 A**, 179 (1970).

192) G. Röpke, Teor. Mat. Fiz. **6**, 294 (1971) [Theor. Math. Phys. **6**, 216 (1971)]; Phys. Lett. **32 A**, 252 (1970).

193) L. L. Buishvili, M. D. Zviadadze, and G. R. Khutsishvili, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **56**, 290 (1969) [Sov. Phys.-JETP **29**, 159 (1969)].

193a) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR **191**, 58 (1970) [Sov. Phys.-Doklady **15**, 241 (1970)]; Fiz. Metal. Metalloved. **30**, 680 (1970) [Phys. Metals Metallogr. (USSR) **30**(4), 8 (1970)].

194) L. L. Buishvili and N. S. Bendiashvili, in "Relaxation Phenomena in Solids" (Moscow, 1968).

195) N. S. Bendiashvili, L. L. Buishvili, and G. R. Khutsishvili, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **57**, 1231 (1969) [Sov. Phys.-JETP **30**, 671 (1970)].

196) L. L. Buishvili and N. P. Giorgadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR **189**, 508 (1969) [Sov. Phys.-Doklady **14**, 1104 (1970)]; Fiz. Tverd. Tela **12**, 1817 (1970) [Sov. Phys.-Solid State **12**, 1439 (1970)]; L. L. Buishvili, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Radiofiz. **14**, 1364 (1971) (Radiophys. Quant. Electron. に翻訳掲載予定).

197) L. L. Buishvili and G. A. Volgina, Vyssh. Uched. Zaved. Radiofiz. **12**, 1805 (1969) (Radiophys. Quant. Electron. に翻訳掲載予定).

198) L. L. Buishvili and G. A. Volgina, Radiospektroskopiya, Perm', No.6, p. 243

(1969).

199) L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **12**, 900 (1970) [Sov. Phys.-Solid State **12**, 694 (1970)].

200) N. S. Bendiashvili, L. L. Buishvili, and M. D. Zviadadze, Fiz. Tverd. Tela **11**, 726 (1969) [Sov. Phys.-Solid State **11**, 579 (1969)].

201) V. P. Kalashnikov, Theory of Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons in a Strong Magnetic Field, in "Problems in the Magnetism and Strength of Solids," No.27, IFM AN SSSR, Sverdlovsk, 1968.

202) V. P. Kalashnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **186**, 803 (1969) [Sov. Phys.-Doklady **14**, 542 (1969)].

203) V. P. Kalashnikov, Theory of Nuclear-Spin Polarization by a Constant Current in Semiconductors (Feher Effect), I. Effective-Parameters Approximation, JINRD (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna) Report p 4-810 (1969); II. The Fokker-Planck Approximation, JINRD Report p 4-811 (1969).

204) A. G. Bashkirov and D. N. Zubarev, Physica **48**, 137 (1970).

205) A. G. Bashkirov, Teor. Mat. Fiz. **3**, 265 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 497 (1970)].

206) V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **5**, 293 (1970); **6**, 279(1971) [Theor. Math. Phys. **5**, 1159 (1970); **6**, 206 (1971)]; Physica **48**, 93 (1970).

207) A. D. Khon'kin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **183**, 1285 (1968) [Sov. Phys.-Doklady **13**, 1236 (1969)].

208) T. N. Khazanovich, Mekh. Polim. **6**, 980 (1969) [Polym. Mech. (USSR) に翻訳掲載予定].

209) L. A. Pokrovskii, Teor. Mat. Fiz. **2**, 103 (1970); **3**, 143 (1970) [Theor. Math. Phys. **2**, 78 (1970); **3**, 408 (1970)].

210) K. Walasek, D. N. Zubarev, and A. L. Kuzemskii, Teor. Mat. Fiz. **5**, 281 (1970) [Theor. Math. Phys. **5**, 1150 (1970)].

211) K. Walasek and A. L. Kuzemskii, Teor. Mat. Fiz. **4**, 267 (1970) [Theor. Math. Phys. **4**, 826 (1970)].

212) L. L. Buishvili, Theoretical Investigation of Nuclear Magnetic Resonance and Dynamic Polarization of Nuclei, Doctoral Thesis (Tbilisi, 1966).

213) M. D. Zviadadze, Problems of the Quantum-Statistical Theory of Magnetic Resonance in Solids, Candidate's Thesis (Tbilisi, 1969).

214) L. A. Pokrovskii, Application of the Method of the Nonequilibrium Statistical Operator to Systems with Internal Degrees of Freedom, Candidate's Thesis (Moscow, 1969).

215) E. M. Iolin, Fiz. Tverd. Tela **12**, 1159 (1970) [Sov. Phys.-Solid State **12**, 905 (1970)].

216) M. J. Ernst, L. K. Haines, and J. R. Dorfman, Rev. Mod. Phys. **41**, 296 (1969).
217) A. Kugler, Z. Phys. **198**, 236 (1967).
218) R. A. Piccirelli, Phys. Rev. **175**, 77 (1968).
219) B. Robertson, Phys. Rev. **144**, 151 (1966); **160**, 175 (1967); J. Math. Phys. **11**, 2482 (1970).
220) B. L. Clarke and S. A. Rice, Phys. Fluids **13**, 271 (1970).
221) S. Grossmann, Z. Phys. **233**, 74 (1970).
221 a) V. A. Savchenko and T. N. Khazanovich, Teor. Mat. Fiz. **4**, 246 (1970) [Theor. Math. Phys. **4**, 812 (1970)].
222) Chang-Hyun Chung and S. Yip, Phys. Rev. **182**, 323 (1969).
223) J. W. Dufty and J. A. MacLennan, Jr., Phys. Rev. **172**, 176 (1968).
224) J. W. Dufty, Phys. Rev. **176**, 398 (1968).
225) R. D. Puff and N. S. Gillis, Ann. Phys. (New York) **46**, 364 (1968).
226) P. C. Martin, Measurements and Correlation Functions, p. 37 of "Many-Body Physics," ed. by C. de Witt and R. Balian, *Summer School in Theoretical Physics, Les Houches, 1967* (Gordon and Breach, New York, 1968).
227) P. Glansdorff and I. Prigogine, Physica **46**, 344 (1970).
228) J. S. Dahler and D. K. Hoffman, *Theory of Transport and Relaxation Processes in Polyatomic Fluids*, p. 1 in Vol. 3 of "Transfer and Storage of Energy by Molecules," ed. by G. M. Burnett and A. M. North (Interscience, New York, 1970).
229) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **5**, 406 (1970) [Theor. Math. Phys. **5**, 1242 (1970)].
230) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **7**, 372 (1971). [Theor. Math. Phys. **7**, 600 (1971)].
231) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Physica **56**, 345 (1970); Phys. Lett. **34 A**, 311 (1971).
232) V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **9**, 94, 406 (1971); **11**, 117 (1972) [Theor. Math. Phys. **9**, 1003 (1971); 他は未翻訳].
233) D. N. Zubarev and S. V. Tishchenko, Phys. Lett. **33 A**, 444 (1970); Physica **59**, 285 (1972); Chisl. Metod. Mekh. Splosh. Sred. **2**, 114 (1971).
234) D. N. Zubarev and M. Yu. Novikov, Phys. Lett. **36 A**, 343 (1971); Teor. Mat. Fiz. (印刷中).
235) L. A. Pokrovskii and M. V. Sergeev, Physica (印刷中).
236) F. M. Kuni and B. A. Storonkin, Teor. Mat. Fiz. **9**, 124 (1971) [Theor. Math. Phys. **9**, 1024 (1971)].
237) M. E. Fisher, J. Math. Phys. **5**, 944 (1964).
238) M. Fixman, Advan. Chem. Phys. **6**, 175 (1965).

239) N. Wiener, *The Fourier Integral and Certain of Its Applications* (Cambridge, 1933).

240) A. D. Khon'kin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **190**, 563 (1970) [Sov. Phys.-Doklady **15**, 55 (1970)]; Teor. Mat. Fiz. **4**, 253 (1970) [Theor. Math. Phys. **4**, 817 (1970)].

241) D. N. Zubarev and A. D. Khon'kin, Teor. Mat. Fiz. **11**, No. 3 (1972) (翻訳予定).

242) Kh. M. Bikkin and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **7**, 79 (1971) [Theor. Math. Fiz. **7**, 380 (1971)].

243) V. P. Kalashnikov and D. N. Zubarev, Physica **59**, 314 (1972).

244) L. D. Abuladze and L. L. Buishvili, Fiz. Tekh. Poluprov. **5**, 1087 (1971) [Sov. Phys.-Semicond. **5**, 959 (1971)].

245) L. D. Abuladze, L. L. Buishvili, and V. P. Kalashnikov, Fiz. Tverd. Tela **13**, 1981 (1971) [Sov. Phys.-Solid State **13**, 1662 (1972)].

246) R. D. Puff and N. S. Gillis, Ann. Phys. (New York) **46**, 364 (1968).

247) H. Böttger, Phys. Stat. Sol. **35**, 653 (1969); **40**, 309 (1970).

248) S. V. Peletminskii and V. D. Tsukanov, Teor. Mat. Fiz. **7**, 395 (1971) [Theor. Math. Phys. **7**, 617 (1971)].

249) F. C. Andrews, J. Chem. Phys., **47**, 3161 (1967).

250) E. D. Shaw, Phys. Rev. **B 2**, 2746 (1970).

251) M. H. Ernst, L. K. Haines, and J. R. Dorfman, Rev. Mod. Phys. **41**, 296 (1969).

252) G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, Phys. Rev. **36**, 823 (1930).

付　録　I

1) S. S. Schweber, H. A. Bethe, and F. de Hoffman, *Mesons and Fields*, Vol. 1 (Row and Peterson, Evanston, Ill., 1955).

2) S. S. Schweber, *An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory* (Harper and Row, New York, 1961).

3) A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1965).

4) M. Gell-Mann and M. L. Goldberger, Phys. Rev. **91**, 398 (1953).

5) M. L. Goldberger and K. M. Watson, *Collision Theory* (Wiley, New York, 1964).

6) D. N. Zubarev, Teor. Mat. Fiz. **3**, 276 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 505 (1970)].

付 録 II

1) J. A. MacLennan, Jr., Phys. Fluids **4**, 1319 (1961).
2) J. A. MacLennan, Jr., Advan. Chem. Phys. **5**, 261 (1963).
3) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **140**, 92 (1961) [Sov. Phys.-Doklady **6**, 776 (1962)].
4) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **162**, 532 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 452 (1965)].
5) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **162**, 794 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 526 (1966)].
6) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **164**, 537 (1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 850 (1966)].
7) N. N. Bogolyubov, *Problems of Dynamic Theory in Statistical Physics*, p. 11 of Vol. 1 of "Studies in Statistical Mechanics," ed. by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).
8) J. A. MacLennan, Jr., Phys. Rev. **115**, 1405 (1959); Phys. Fluids **3**, 493 (1960).

付 録 III

1) D. N. Zubarev, Teor. Mat. Fiz. **3**, 276 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 505 (1970)].
2) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **140**, 92 (1961) [Sov. Phys.-Doklady **6**, 776 (1962)].
3) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **3**, 126 (1970) [Theor. Math. Phys. **3**, 395 (1970)].
4) N. N. Bogolyubov, *Quasi-Averages in Problems of Statistical Mechanics*, p. 1 of Vol. 2 of "Lectures on Quantum Statistics" (Gordon and Breach, New York, 1970).
5) N. N. Bogolyubov, Physica **26**, 51 (1960).
6) D. N. Zubarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **162**, 532 (1965); **164**, 537(1965) [Sov. Phys.-Doklady **10**, 452 (1965); **10**, 850 (1966)].
7) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **1**, 137 (1969) [Theor. Math. Phys. **1**, 108 (1969)].
8) J. A. MacLennan, Jr., Phys. Fluids **4**, 1319 (1961); Advan. Chem. Phys. **5**, 261 (1963).
9) D. N. Zubarev, Fortsch. Phys. (印刷中).
10) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Teor. Mat. Fiz. **7**, 372 (1971) [Theor. Math. Phys. **7**, 600 (1971)].

11) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Physica **56**, 345 (1970); Phys. Lett. **34 A**, 311 (1971).

索　　引

あ　行

か　行

さ　行

た　行

な　行

は　行

ま 行

や 行

ら 行

訳者の現職

久保亮五　　東京大学理学部教授 理学博士
鈴木増雄　　東京大学理学部助教授 理学博士
山崎義武　　東北大学工学部助手 理学博士

ズバーレフ
非平衡統計熱力学（下）　　¥ 2,700

昭和 52 年 11 月 25 日　発　行

監訳者　久　保　亮　五
訳　者　鈴　木　増　雄
　　　　山　崎　義　武

発行者　飯　泉　新　吾

発行所　丸善株式会社
郵便番号 103　東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 中央印刷株式会社・製本 誠光社製本印刷株式会社

3042—2288—7924